

VŠB – Technická univerzita Ostrava
Fakulta elektrotechniky a informatiky
Katedra telekomunikační techniky

Studium vlastností PANI vrstev
Study of Properties for PANI Layers

2016

Bc. Štefan Čambora

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Fakulta elektrotechniky a informatiky
Katedra telekomunikační techniky

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Štefan Čambora**

Studijní program: N2647 Informační a komunikační technologie

Studijní obor: 2612T059 Mobilní technologie

Téma: **Studium vlastností PANI vrstev**
Study of Properties for PANI Layers

Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

Diplomová práce vychází ze spolupráce s Centrem Nanotechnologií, kdy toto centrum zajistí přípravu různých typů vzorků pro testování elektrických a optických vlastností za změněných okolních podmínek, zejména teploty. Práce je experimentálního a vědeckého charakteru. Výsledky mohou přinést mnoho nových poznatků o chování jednoho typu vodivých polymerů.

1. Sestavte měřicí pracoviště pro testování vlivu teploty na vlastnosti PANI vrstev.
2. Analyzujte vliv teploty na spektrální odrazivost a propustnost PANI vrstev.
3. Analyzujte dlouhodobou stálost optických a elektrických vlastností PANI vrstev za zvýšené teploty, zejména odrazivosti, propustnosti a elektrické vodivosti.
4. Výsledky analýzy zpracujte statisticky pro jednotlivé typy PANI vzorků.

Seznam doporučené odborné literatury:


Podle pokynů vedoucího diplomové práce.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí diplomové práce: **prof. RNDr. Vladimír Vašínek, CSc.**

Datum zadání: 01.09.2014

Datum odevzdání: 29.04.2016


doc. Ing. Miroslav Vozňák, Ph.D.
vedoucí katedry




prof. RNDr. Václav Snášel, CSc.
děkan fakulty

Prehlásenie študenta

Prehlasujem, že som túto diplomovú prácu vypracoval samostatne. Uviedol som všetky literárne pramene a publikácie, z ktorých som čerpal.

V Ostrave dňa: 28. apríla 2016


.....
podpis študenta

Pod'akovanie

Rád by som na tomto mieste v prvom rade poďakoval prof. RNDr. Vladimírovi Vašinkovi, CSc. a Ing. Janovi Látalovi za odbornú pomoc a konzultácie pri spracovaní tejto diplomovej práce.

Abstrakt

Diplomová práca obsahuje bližšie špecifikovanie základných vlastností luminoforov, konkrétne vodivého polyméru polyanilínu. Využitelnosť tejto látky je široká v mnohých odvetviach, no bez bližšieho skúmania nie je známe chovanie tejto látky. Centrum Nanotechnológie zaistilo prípravu vzoriek na laboratórnych sklíčkach, ktoré obsahovali na jednej strane tenkú vrstvu vodivej formy polyanilínu. Na vrstve boli realizované merania odporu, priepustnosti a odrazivosti z pohľadu starnutia v čase a v závislosti na aplikovaní zvýšenej teploty. Analýza prebiehala na skonštruovaných automatizovaných meracích pracoviskách, ktoré zaistili presnejšie, rýchlejšie a menej fyzicky náročné merania. V programe LabVIEW je vytvorená softvérová stránka meraní, komponenty boli použité od spoločnosti Thorlabs.

Kľúčové slová

Luminofor, odrazivosť, odpor, priepustnosť, polarizácia, nanoštruktúra, vodivý polymér, polyanilín, teplo, spektrum, LabVIEW, Thorlabs

Abstract

The thesis is dealing with the specification of essential features of phosphor, to be more specific, conductive polymer polyaniline. The scale of the usage of that phenomenon is considered to be extremely wide, however, the behaviour of that substance has not been discovered yet. The Centre for Nanotechnology offers the samples preparations on glass slides which are covered by thin film of the conductive form of polyaniline. The measurement of resistance, permeability and reflectivity are verified on the film in the time point of view and with regard of the degree of temperature. The analysis is carried out automatic workstation which suggest more precise, faster and less physical demanding measurement. Program LabVIEW is a software's side of measurement. The used components were by company Thorlabs.

Key words

Luminophores, reflectivity, resistance, permeability, polarization, nanostructure, conductive polymers, polyanilin, temperature, spectrum, LabVIEW, Thorlabs

Obsah

Zoznam použitých symbolov	- 9 -
Zoznam použitých skratiek	- 10 -
Zoznam ilustrácií.....	- 11 -
Zoznam tabuliek.....	- 13 -
Úvod.....	- 14 -
1 Luminofory	- 15 -
1.1 Svietivosť luminoforu	- 15 -
1.2 Využitie luminoforov	- 16 -
2 Vodivé polyméry.....	- 17 -
2.1 Polyanilín	- 19 -
2.1.1 Polymerizácia anilínu	- 20 -
2.1.2 Morfológia polyanilínu.....	- 21 -
2.1.3 Polyanilín ako asymetrický vodič	- 23 -
2.2 Merateľné vlastnosti.....	- 23 -
2.2.1 Elektrická vodivosť	- 23 -
2.2.2 Spektrálna priepustnosť.....	- 24 -
2.2.3 Odrazivosť	- 24 -
3 Zdroje optického žiarenia.....	- 25 -
3.1 LED – Elektroluminiscenčná dióda	- 25 -
3.2 LD – Laser	- 25 -
3.3 Halogénové žiarovky	- 26 -
4 Thorlabs.....	- 27 -
4.1 Newton, New Jersey	- 27 -
4.2 Portfólio	- 27 -
5 LabVIEW	- 28 -
5.1 História.....	- 28 -
5.2 Prostredie LabVIEW	- 28 -
5.2.1 Čelný panel.....	- 28 -
5.2.2 Blokový diagram	- 29 -
5.2.3 Ďalšie technológie	- 29 -
6 Praktické merania.....	- 30 -

6.1	Meranie odporu PANI vzoriek.....	- 32 -
6.1.1	Meranie odporu v čase.....	- 34 -
6.1.2	Meranie odporu v závislosti na teple.....	- 36 -
6.1.3	Meranie odporu starých PANI vzoriek.....	- 39 -
6.2	Meranie priepustnosti.....	- 41 -
6.2.1	Popis programu.....	- 44 -
6.2.2	Priepustnosť v čase.....	- 45 -
6.2.3	Priepustnosť v závislosti na teple	- 47 -
6.3	Meranie odrazivosti.....	- 48 -
6.3.1	Popis programu.....	- 52 -
6.3.2	Výsledky.....	- 54 -
6.4	Vizuálna zmena.....	- 57 -
	Záver	- 59 -
	Zoznam literatúry	- 61 -
	Zoznam príloh	- 63 -

Zoznam použitých symbolov

Symbol	Jednotky	Význam symbolu
G	S	Vodivosť
I	A	Prúd
R	Ω	Odpor
U	V	Napätie

Zoznam použitých skratiek

Skratka	Význam
CRI	Color rendering index
CRT	Cathode ray tube
DLL	Dynamic link library
FIPEL	Field-induced polymer electrolumin escent
HCL	Hydrochlorid acit
HOMO	Highest occupied molecular orbital
I/O	Input / Output
LASER	Light Amplification on by Simulated Emission of Radiation
LCD	Liquid-crystal display
LD	Laser diod
LED	Light-emitting diode
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
OLED	Organic Light Emitting Diode
PANI	Polyaniline
PD	Photo detector
PN	Photodiode used a PN junction
PWM	Pulse-width modulation
RGB	Red, Green, Blue
UV	Ultraviolet

Zoznam ilustrácií

OBRÁZOK 2.1: CHEMICKÁ STAVBA TRANS A CIS FORMY POLYACETYLÉNU [10].....	18 -
OBRÁZOK 2.2: MERNÁ VODIVOSŤ VYBRANÝCH ANORGANICKÝCH A ORGANICKÝCH LÁTKO [12].....	18 -
OBRÁZOK 2.3: FORMY A VLASTNOSTI POLYANILÍNU [14]	19 -
OBRÁZOK 2.4: MOŽNÉ VETVENIE PANI REŤAZCOV [16]	21 -
OBRÁZOK 2.5: GRANULE[16].....	21 -
OBRÁZOK 2.6: NANOVLÁKNA [16]	22 -
OBRÁZOK 2.7: NANOTRUBIČKY [16].....	22 -
OBRÁZOK 2.8: KOLOIDNÉ ČASTICE [16].....	23 -
OBRÁZOK 3.1: A.) HRANOVO VYŽARUJÚCA LED; B.)PLOŠNE VYŽARUJÚCA LED [17].....	25 -
OBRÁZOK 3.2: KONŠTRUKCIA HALOGÉNOVEJ ŽIAROVKY [19]	26 -
OBRÁZOK 5.1: LABVIEW CONTROLS PANEL [26]	29 -
OBRÁZOK 5.2: LABVIEW FUNCTIONS PANEL [26]	29 -
OBRÁZOK 6.1: ULOŽENIE VŠETKÝCH VZORIEK.....	31 -
OBRÁZOK 6.2: FOTOGRAFIA PRACOVISKA NA ZAHRIEVANIE VZORIEK	31 -
OBRÁZOK 6.3: POUŽITÉ SVORKY NA MERANIE ODPORU	32 -
OBRÁZOK 6.4: ROZLOŽENIE UCHYTENIA PRI MERANÍ ODPORU	33 -
OBRÁZOK 6.5: SCHÉMA ZOSTAVY NA MERANIE ODPORU	33 -
OBRÁZOK 6.6: FOTOGRAFIA MERACIEHO PRACOVISKA	34 -
OBRÁZOK 6.7: GRAFICKÉ ZNÁZORNENIE PRIEČNYCH MERANÍ	35 -
OBRÁZOK 6.8: GRAFICKÉ ZNÁZORNENIE UHLOPRIEČNYCH MERANÍ.....	35 -
OBRÁZOK 6.9: DETAIL MERACIEHO ZARIADENIA NA MERANIE ODPORU	37 -
OBRÁZOK 6.10: FOTOGRAFIA MERACIEHO ZARIADENIA NA MERANIE ODPORU S UCHYTENOU VZORKOU	37 -
OBRÁZOK 6.11: GRAFICKÉ ZNÁZORNENIE PRIEČNE MERANÉHO ODPORU NA VZORKE Č.7 V ZÁVISLOSTI NA TEPLE	38 -
OBRÁZOK 6.12: GRAFICKÉ ZNÁZORNENIE PRIEČNE MERANÉHO ODPORU NA VZORKE Č.6 V ZÁVISLOSTI NA TEPLE	39 -
OBRÁZOK 6.13: POROVNANIE PRIEČNE MERANÝCH ODPOROCH VZORKA KP_2_0,5	40 -
OBRÁZOK 6.14: SCHÉMA MERACIEHO PRACOVISKA PRE MERANIE PRIEPUSTNOSTI-	41 -
OBRÁZOK 6.15: FOTOGRAFIA MERACIEHO ZARIADENIA PRE MERANIE PRIEPUSTNOSTI	42 -
OBRÁZOK 6.16: MIESTA VYKONÁVANÝCH MERANÍ S ROZMERMÍ.....	42 -
OBRÁZOK 6.17: NASTAVENIE OVLÁDAČOV KROKOVÝCH MOTOROV NA MERANIE PRIEPUSTNOSTI.....	43 -
OBRÁZOK 6.18: PREDNÝ PANEL PROGRAMU NA MERANIE PRIEPUSTNOSTI.....	43 -
OBRÁZOK 6.19: BLOKOVÝ DIAGRAM PRVÁ ČASŤ	44 -
OBRÁZOK 6.20: BLOKOVÝ DIAGRAM DRUHÁ ČASŤ	44 -
OBRÁZOK 6.21: GRAFICKÉ ZNÁZORNENIE NAMERANEJ PRIEPUSTNOSTI NA VZORKE Č.6	45 -

OBRÁZOK 6.22: GRAFICKÉ ZNÁZORNENIE NAMERANEJ PRIEPUSTNOSTI NA VZORKE Č.7	- 46 -
OBRÁZOK 6.23: 3D TRANSMITANCIA VZORKY Č.16	- 46 -
OBRÁZOK 6.24: GRAFICKÉ POROVNANIE VPLYVU TEPLoty	- 47 -
OBRÁZOK 6.25: GRAFICKÉ ZNÁZORNENIE NAMERANEJ PRIEPUSTNOSTI NA VZORKE Č.7V ZÁVISLOSTI NA TEPLE	- 48 -
OBRÁZOK 6.26: SCHÉMA MERACIEHO PRACOVISKA NA MERANIE ODRAZIVOSTI....	- 49 -
OBRÁZOK 6.27: FOTOGRAFIA MERACIEHO PRACOVISKA NA MERANIE ODRAZIVOSTI	- 50 -
OBRÁZOK 6.28: NASTAVENIE OVLÁDAČOV KROKOVÝCH MOTOROV NA MERANIE ODRAZIVOSTI.....	- 50 -
OBRÁZOK 6.29: NASTAVENIE LINEÁRNEHO POSUVU PRVÁ KARTA	- 51 -
OBRÁZOK 6.30: NASTAVENIE LINEÁRNEHO POSUVU DRUHÁ KARTA.....	- 51 -
OBRÁZOK 6.31: PREDNÝ PANEL PROGRAMU NA MERANIE ODRAZIVOSTI	- 52 -
OBRÁZOK 6.32: BLOKOVÝ DIAGRAM AUTOMATICKÉHO REŽIMU.....	- 52 -
OBRÁZOK 6.33: BLOKOVÝ DIAGRAM VÝPOČTU UHLA	- 53 -
OBRÁZOK 6.34: BLOKOVÝ DIAGRAM ZÍSKANIA NAJVYŠŠIEHO VÝKONU.....	- 53 -
OBRÁZOK 6.35: GRAF MERANÉHO VÝKONU S HORIZONTÁLNYM NATOČENÍM LASERA	- 54 -
OBRÁZOK 6.36: GRAF MERANÉHO VÝKONU S HORIZONTÁLNYM NATOČENÍM LASERA ZAHRIATEJ VZORKY	- 55 -
OBRÁZOK 6.37: GRAF MERANÉHO VÝKONU S VERTIKÁLNYM NATOČENÍM LASERA.....	- 56 -
OBRÁZOK 6.38: GRAF MERANÉHO VÝKONU S VERTIKÁLNYM NATOČENÍM LASERA ZAHRIATEJ VZORKY	- 56 -
OBRÁZOK 6.39: FOTOGRAFIA VZORIEK V ZÁVISLOSTI NA POŠKODENÍ VRSTVY MERANÍM ODPORU	- 57 -
OBRÁZOK 6.40: FOTOGRAFIA VZORIEK V PRIEBEHU NAHRIEVANIA (VZORKA Č. 6, TEPLota 50°C)	- 57 -
OBRÁZOK 6.41: FAREBNÝ PRIESTOR ZMENY FARBY PODĽA DĹŽKY NAHRIEVANIA (VZORKA Č.6, TEPLota 50°C).....	- 58 -
OBRÁZOK A.1: SPEKTRÁLNA CHARAKTERISTIKA NENAHRIATEJ VZORKY (VZORKA Č.7).....	LXIV
OBRÁZOK A.2: SPEKTRÁLNA CHARAKTERISTIKA ZAHRIATEJ VZORKY (VZORKA Č.7, TEPLota 50°C, ČAS 80 MIN)	LXIV
OBRÁZOK A.3: SPEKTRÁLNA CHARAKTERISTIKA ZAHRIATEJ VZORKY (VZORKA Č.7, TEPLota 50°C, ČAS 180 MIN)	LXV

Zoznam tabuliek

TABUĽKA 1: NAMERANÝ ODPOR PRI DOBE STARNUTIA 3 ROKY.	- 40 -
---	--------

Úvod

Už niekoľko rokov stará látka nazývaná luminofor sa bežne vyskytuje v elektronických zariadeniach, ktoré poznáme z každodenného života. Staršie televízory, monitory, žiarovky a mnoho iných zariadení využíva luminofor k ich funkčnosti. Vďaka jeho vlastnosti nazývanej luminiscencia je veľkým prínosom pre optoelektroniku, lekárstvo, chémiu a mnoho iných odvetví. Z vodivých polymérov vykazuje polyanilín s luminiscenčnými vlastnosťami najvyššiu stabilitu v prostredí, možnosť zmeny vodivosti, schopnosť reagovať na vonkajšie podnety a dobrú redukciu-oxidácie. Od vodivých vrstiev sa očakáva, že nájdu uplatnenie najmä v mikroelektronike a pri stavbe jednoduchého elektronického obvodu. Elektrické vlastnosti a dobrá stabilita v prostredí robia z polyanilínu kandidáta pre použitie v aplikáciách od elektród a senzorov po elektromagnetické tienenie, antistatické nátery a mnoho ďalších. Fotoelektrické vlastnosti sú využívané v svetelných diódach a elektrochromných zariadeniach. Ostatné fyzikálno-chemické vlastnosti vodivých polymérov sú tiež využívané. Skúmanie tejto látky nám pomôže lepšie pochopiť látky s podobnými vlastnosťami. Táto práca sa zaoberá skúmaním vlastností polyanilínovej vrstvy, ktorá je aplikovaná na laboratórnom sklíčku. Štúdium vrstvy bolo zamerané na zmenu vlastností v závislosti od času pri zvýšení teploty pôsobiacej na vrstvu. Po získaní znalostí z danej problematiky boli navrhnuté a neskôr skonštruované zostavy na meranie odporu, priepustnosti, odrazivosti a zmenu teploty. V procese meraní boli tieto zostavy upravované a zautomatizované pre jednoduchšie, presnejšie a časovo menej náročné merania.

V dôsledku nedostupnosti komponentov potrebných k automatizácii meracích zostáv neboli merania vykonávané paralelne. Postupom času sa merania odladili a bola aplikovaná zmena teploty na PANI vrstvu. Pri predchádzajúcich meraniach odporu vznikli dva problémy, ktoré boli zredukované novým uchytením vzoriek a novou meracou zostavou. Do druhej meracej zostavy bol pridaný ďalší lineárny posuv, ktorý zabezpečil rovnakú vzdialenosť medzi meranými líniami. K výrobe homogénnej vrstvy prispievajú získané hodnoty z meraní priepustnosti. Homogenita vrstvy je veľmi dôležitá z hľadiska ďalších štúdií prevádzaných na vzorkách. V poslednej zostave na meranie odrazivosti boli všetky mechanické komponenty zmenené za automatizované, čo odľahčilo fyzickú náročnosť obsluhy merania. Do všetkých meraní bola zapojená závislosť teploty s ohľadom na merané vlastnosti. Zmenu teploty zabezpečovala keramická výhrevná žiarovka. Pri zvýšení teploty je predpoklad zmeny štruktúry PANI, čo má za následok zmenu vlastností. Pri aplikácii do praxe je potrebné túto vlastnosť otestovať.

Práca obsahuje podrobnejšie skúmanie danej problematiky s cieľom zabezpečiť čitateľovi potrebné informácie spojené s princípmi a vlastnosťami používaných v meraniach. V kapitole 1 nájdeme základné informácie o luminofoch. Nasledujúca kapitola 2 sa zaoberá vodivými polymérmi a ich vlastnosťami. Ďalšie tri kapitoly 3, 4 a 5 sa zaoberajú komponentmi použitými v meracích zostavách, ako aj vývojovými nástrojmi. Samostatné merania sú popísané v kapitole 6, ktorá obsahuje zoznam jednotlivých meraní. Každé meranie je doplnené schémou, fotografiou pracoviska, ako aj získanými výsledkami.

Záver práce obsahuje zhrnutie výsledkov, ktoré boli získané zo skonštruovaných meracích zostáv.

1 Luminofory

Látka luminofor je využívaná a študovaná vďaka jej javu nazývaného luminiscencia. Tento fyzikálny jav je popísaný ako emitovanie svetla za podmienky, že látka bola vystavená elektrickému prúdu, elektrickému poľu, svetlu alebo radiačnému žiareniu. Luminiscencia je rozdelená na niekoľko druhov podľa spôsobu, akým bola vybudená.

- chemoluminiscencia – spôsob vybudenia, chemická reakcia
- triboluminiscencia - spôsob vybudenia, mechanická energia
- sonoluminiscencia - spôsob vybudenia, plastická deformácia pevných látok
- rádioluminiscencia - spôsob vybudenia, vysokoenergetické žiarenie
- termoluminiscencia - spôsob vybudenia, zmena teploty po predchádzajúcom absorbovaní energie
- bioluminiscencia - spôsob vybudenia, biochemická reakcia v živých organizmoch

Ako hlavný materiál sa často využíva oxid, nitrid, kremičitan, sulfid, selenid alebo rôzne vzácne kovy. Aktivátorom môže byť zlato, striebro, meď alebo ich zlúčenina. Úlohou aktivátora je predĺžiť dobu luminiscencie a môže mať dopad na charakter svetla ako je farba a svietivosť. [1]

1.1 Svietivosť luminoforu

Vďaka vlastnosti luminiscencia je látka skúmaná aj z hľadiska použitia v osvetľovacej technike a s ňou úzko súvisiaca svietivosť. Dnešné technológie sa približujú k svietivosti denného svetla z hľadiska podania farieb.

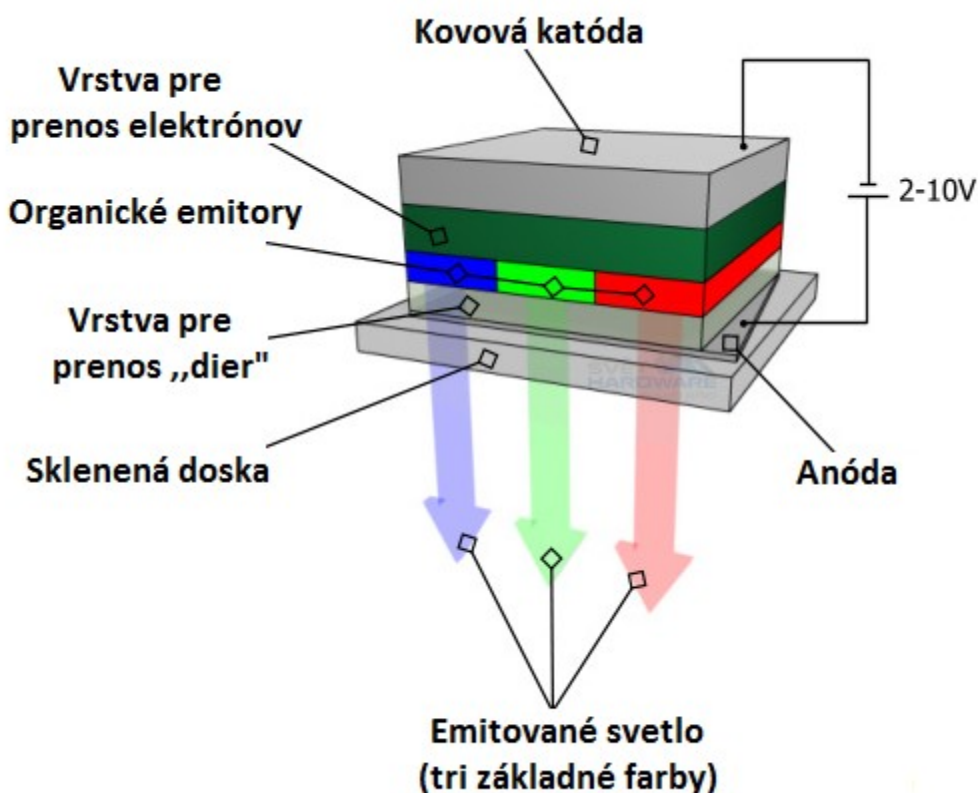
Spoločnosti ako Inematix či PhosporTech sa zaoberajú výskumom LED technológií, nových polovodičových a nano materiálov už niekoľko rokov. Obe tieto spoločnosti poberajú zásluhy za luminofor s najvyšším podaním farieb až okolo 98 CRI. CRI z anglického color rendering index je index podania farieb, kde najvyššou hodnotou je 100 pre prirodzené slnečné svetlo, ktoré je ľudskému oku najprirodzenejšie. Klasické biele LED dosahujú CRI okolo 70 a špeciálne biele LED sa približujú k 90. Spoločnosť PhosporTech na rozdiel od štandardne využívaných vzdialených luminoforových plátov predstavila technológiu priameho nanášania luminoforových vrstiev RadiantFlex na modré alebo UV LED. Táto technológia nevyžaduje drahé smerovacie komory ani vnútorné reflektory, a tým sa náklady na výrobu zredukovali. RadiantFlex sú dostupné v prevedeniach od 3 000 K až po 5 500 K, ktoré používajú modrú LED s vlnovými dĺžkami 450-455 nm s CRI vyšším ako 96. [2][3]

Ďalšiu technológiu pre prirodzené svetlo študovali vedci z americkej univerzity Wake Forest v Severnej Karolíne. Po desiatich rokoch výskumu prišli s objavením FIPEL technológie, ktorá je založená na báze elektroluminiscenčného polyméru. Elektroluminiscenčný polymér poly (vinylcarbazole) zmiešaný s malým množstvom nanomateriálu v troch vrstvách vybudovaný prechádzajúcim prúdom, zabezpečuje vznik svetla v spektre podobajúcom sa slnečnému. Jedným z dôvodov tohto výskumu boli nepríjemné bolesti a podráždenia očí užívateľov klasických žiaroviek vyrobených za použitia ortuti a skla s neprirodzeným svetelným spektrom. Výrobou jedinečných svetiel FIPEL sa tiež odstránil problém likvidácie toxického odpadu z klasických žiaroviek, keďže tieto svetlá sú vyrobené z organického plastu ľahko rozložiteľného na skládkach a ľahko tvarovateľného do akejkoľvek podoby. Teoretická životnosť svetiel je odhadovaná na 20 000 - 50 000 hodín. [4]

1.2 Využitie luminoforov

Okrem už vyššie spomínaných žiariviek nájdeme luminofoxy vo forme fosforu v starších CRT televízoroch, plazmových obrazovkách, OLED, výbojkách a ďalších zariadeniach. CRT obrazovky využívajú dopad elektrónov na luminoforovú vrstvu nanesenú zvnútra na prednú stranu obrazovky, čím je vytvorené viditeľné svetlo. Farebné CRT zobrazovacie panely obsahujú luminofoxy troch farieb RGB, ktoré spolu vytvárajú farebný bod, takzvaný pixel. Každá farba disponuje iným chemickým zložením látky. Plazmové obrazovky na rozdiel od LCD obrazoviek svetlo samy vyžarujú na základe prevodu ultrafialového žiarenia na viditeľné svetlo. Ultrafialové žiarenie vzniká v zmesi zo vzácnych plynov ako argón, neón alebo xenón, na ktoré pôsobí elektrický prúd. Každý panel sa skladá z miniatúrnych buniek pokrytých vrstvou luminoforu, za pomoci ktorej je vykonávaná zmena príliš vysokej vlnovej dĺžky vytvorená uvoľnením iónov neónu a xenónu.

OLED technológia je založená na použití organických vodivých polymérov Polyphenylevinylenu (R-PPV) prípadne Polyfluorenu (PF). Oba polyméry sú využívané ako samostatne svetlo emitujúce bunky s možnosťou priamej tlače na maticu. Táto vrstva je následne prekrytá polyanilínom, respektíve polythylenedioxythiophénom, anódou a krycou vrstvou ako je zobrazené na obrázku Obrázok 1.1. Ako krycia vrstva môžu byť použité rôzne priehľadné materiály ako sklo či plast. Za použitia ohybných materiálov je tak možné vyrobiť pružné displeje. Mocnosť displeja je limitovaná iba hrúbkou fólie, pretože nanosená vrstva organických polymérov je 200x menšia ako ľudský vlas. [5]



Obrázok 1.1: Schéma jedného pixelu OLED displeja [5]

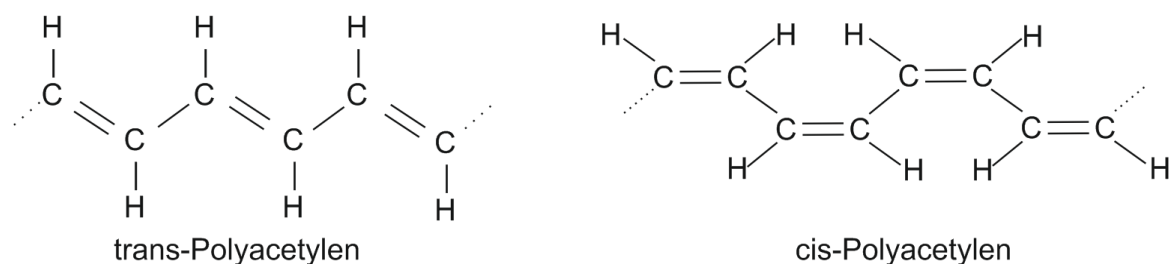
2 Vodivé polyméry

Polyméry sú makromolekulové látky zložené z mnohonásobne sa opakujúcich základných monomérov zoradených v lineárnom alebo rozvetvenom tvare. Najstaršie polyméry nájdeme v prírode v podobe kaučuku obsiahnutého v niektorých rastlinách vo forme mliečnej šťavy takzvaný latex, škrob obsiahnutý napríklad v zemiakoch, bielkoviny, ktoré sú súčasťou všetkých živých buniek alebo celulóza obsiahnutá v dreve a bavlně. Okrem už vyššie spomenutých prírodných polymérov poznáme takzvané syntetické polyméry vytvorené človekom. Tieto polyméry sú vyrábané polymerizáciou, polykondenzáciou alebo polyadíciou. Vzhľadom na širokú škálu vlastností, ktorých je možné dosiahnuť, sa syntetické polyméry vo veľkej miere uplatnili pri výrobe plastov. V dnešnej dobe je vývoj polymérov rozvinutý pre použitie vo viacerých odvetviach, a tak sa produkcia stále zvyšuje. Z tohto dôvodu je potrebné zamerať sa aj na životné prostredie a s ním spojenú recykláciu polymérov. Fakticky existujú aj určité polyméry v podobe filtrov, izolácií, membrán, geotextílií a tlmiacich prvkov, ktoré dokážu životné prostredie ochrániť. Vo všeobecnosti sú polyméry popisované ako izolátory, ktoré nevedú elektrický prúd, avšak špeciálnu časť tvoria vodivé polyméry. [6][7][8]

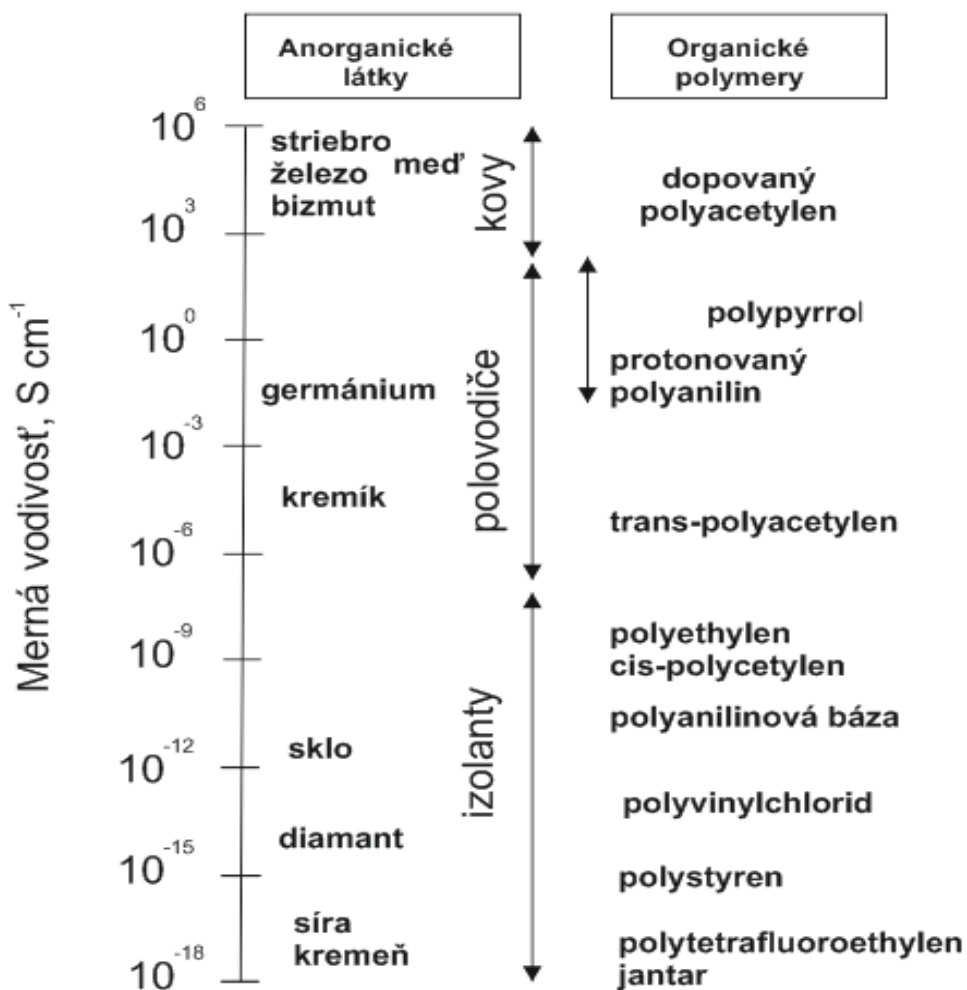
Vodivé polyméry tvoria samostatnú skupinu polymérov, ktoré sú schopné viesť elektrický prúd na rozdiel od bežne nevodivých polymérov. Túto vlastnosť objavil v roku 1970 na Tokijskom inštitúte technológie náhodným pokusom študent. Vytvoril tenký plastový film so známami elektrickej vodivosti. Tento jav bol ďalej skúmaný chemikmi Hidekom Shirakawom, Alanom G. MacDiarmidom a fyzikom Alanom J. Heegerom. V roku 2000 bola týmto vedcom udelená Nobelova cena za chémiu.

Molekulárna štruktúra konjugovaných polymérov obsahuje pravidelne sa striedajúce jednoduché a dvojité väzby. Ak k týmto väzbám pridáme pohyblivé nosiče náboja, ktoré zabezpečia prenos po konjugovanom reťazci, vznikne nám elektricky vodivý polymér.

Polyacetylén sa radí medzi najjednoduchšie konjugované vodivé polyméry z pohľadu štruktúry. V prípade tenkého polyacetylénového filmu je možné jeho vodivosť zvýšiť až miliónkrát dopovaním parami jódu. Pri dopovaní anorganických látok je možné elektrické vlastnosti zmeniť pri nižšej koncentrácii dopovacej látky na rozdiel od organických, ktoré potrebujú jednotky až desiatky percent dopovacej látky. Polyacetylén má dve rôzne usporiadania molekúl trans a cis formu Obrázok 2.1. Viac vyhovujúcu formu trans vo forme strieborného filmu vynašiel už spomínaný Hideki Shirakawa veľkou náhodou s použitím iného druhu katalyzátora v tisícnásobnej koncentrácii. Polyacetylén dosahuje z organických polymérov najvyššiu vodivosť Obrázok 2.2 až $5 \times 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$, a avšak pre jeho nestálosť na vzduchu nevyhovuje použitiu v praxi. Z hľadiska stálosti sú zaujímavejšie konjugované polyméry polypyrrol, polythiofen, polyanilín, polyfenylén, poly (p-fenylenvinylen). [9][12]



Obrázok 2.1: Chemická stavba trans a cis formy polyacetylénu [10]



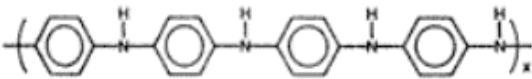
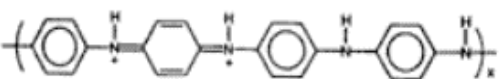
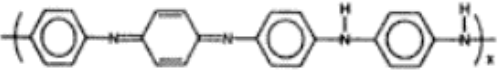
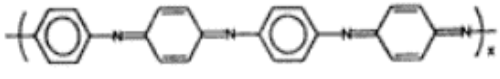
Obrázok 2.2: Merná vodivosť vybraných anorganických a organických látok [12]

Vodivosť organických polymérov sa blíži k vodivosti kovov. Vodivosť poly-rans-acetylenu, polapyrrolu, polythiofenu, polyanilínu dosahuje hodnoty od 0,01 S cm⁻¹ do 30 S cm⁻¹. Obrázok Obrázok 2.2 porovnáva vodivosť anorganických látok s organickými polymérmi. [12]

2.1 Polyanilín

Polyanilín patrí do skupiny vodivých organických syntetických polymérov, ktorý je pravdepodobne jeden z najstarších. Počas štúdia anilínu sa pri jeho oxidácii vytvorili zelené plochy, ktoré dnes poznáme pod názvom polyanilín. Polyanilín sa vyskytuje v rozličných formách s rôznym stupňom oxidácie alebo protonizácie. Rôznu chemickú štruktúru, stabilitu, sfarbenie a elektrické vlastnosti je možné dosiahnuť za pomoci pridávania a odoberania elektrónov chemickou alebo elektrochemickou oxidáciou a redukciou. Z pohľadu vodivosti je tak možné dosiahnuť rôznorodé materiály s odlišnou vodivosťou či dokonca izolanty Obrázok 2.3.

Výroba je pomerne jednoduchá a chemikálie použité na jeho prípravu sú bežne dostupné. Výsledný materiál môže nadobudnúť niekoľko foriem ako napríklad granule, nanotrubičky a iné. Jeho stálosť v prostredí a pomerne dobrá vodivosť stavia túto látku na prvé priečky. Spracovanie tohto materiálu je už ťažšie, keďže v bežných rozpúšťadlách sa nerozpustí, nie je možné túto látku previesť do tavenej formy. [9][11]

Názov a štruktúra	Farba (vlnová dĺžka [nm])	Potenciál [V vs. SCE]	Poznámky
leukoemeraldín 	bezfarebný (310)	< -0,2	plne redukovaný izolátor
emeraldiniová soľ 	zelený (320, 420, 800)	+0,3 až +0,4	čiastočne oxidovaný protonizovaný vodivý
emeraldiniová zásada 	modrý (320, 620)	+0,7	čiastočne oxidovaný izolátor
pernigranilín 	purpurový (320, 530)	+ 0,8	plne oxidovaný izolátor

Obrázok 2.3: Formy a vlastnosti polyanilínu [14]

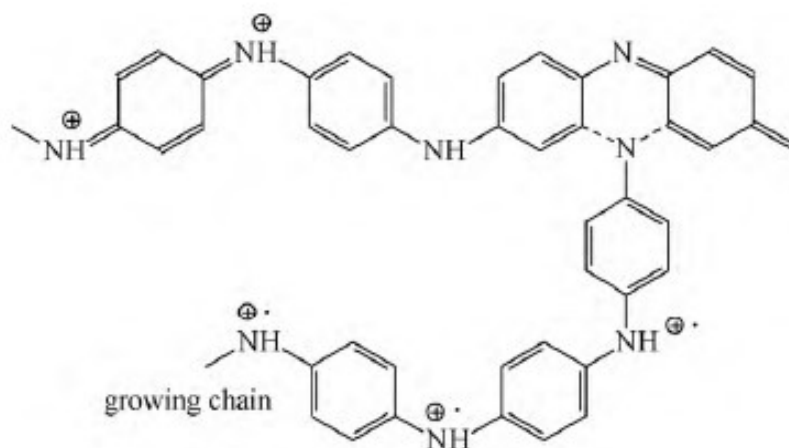
2.1.1 Polymerizácia anilínu

Vo všeobecnosti sa polyanilín nachádza v jednom z troch ideálnych oxidačných stavov leukoemeraldín, emeraldín a pernigranilín Obrázok 2.3. Oxidácia hydrochloridu anilínu s APS amonium riedená vo vodnom roztoku môže byť zhrnutá do jednoduchého stechiometrického vzťahu. Indukčná perióda je typická pre oxidáciu anilínu za kyslých podmienok. Počas tejto fázy sa teplota reakčnej zmesi nemení. Bezfarebná zmes zmôdrie a sú produkované oligoaniline radikálne kationy. Následná oxidačná polymerizácia anilínu je exotermická. Teplota stúpa a v tejto fáze je produkovaná makroskopická PANI zrazenina. Zmes sa stane tmavo modrá v dôsledku prítomnosti protonizovaných pernigranilínov vo forme PANI. Teplota dosiahne svoje maximum a reakčná zmes zmení svoju farbu, modrý pernigranilín sa prevedie na zelený emeraldín v konečnej fáze polymerizácie. Potom sa reakčná zmes pomaly ochladzuje. Začiatok a koniec polymerizácie sú pevne stanovené prostredníctvom sledovania zmien teploty. Každý prechod medzi jednotlivými stavmi je nasledovaný zmenou farby. Vytvorenie ľubovoľného polyméru má tri dôležité fázy začatie, šírenie reťazca a ukončenie. [15] [16]

V o fáze začatia predpokladáme nelinearitu anilínu a väzby molekúl anilínu v orto polohách, ktoré sú považované za pre-polymerizačné stupne oxidácie. Pri tvorbe oligomérov prebieha nukleácia obsahujúca neutrálne molekuly anilínu. Takáto nukleácia následne pridá molekulu anilínu za vzniku polysulfidu amónneho obsahujúceho časti fenazínu. Pri protonizácii nastáva prevod na začiatok fázy. Tento fragment začína rásť na PANI reťazcoch pri pH menšom ako 2,5, kationy anilínu sú monoméry, ktoré sa pridávajú v rozmnožovacom kroku.

Vo fáze šírenia reťazca polyanilínové reťazce rastú v protónovanej pernigranilínovej forme. Toho prejavom je tmavomodré sfarbenie s optickými maximálnymi absorpciami 350 a 690 nm. Aby mohla prebehnúť polymerizácia je potrebná hodnota pH pre protonizáciu pernigranilínu nižšia ako 2,5. Tieto molekuly anilínu sú pridané do rastúcich reťazcov výhradne v para polohách. Rast v para konfigurácii je energeticky výhodnejšie kvôli delokalizácii polarónového náboja pozdĺž polymérnych reťazcov. Konjugácia tiež predurčuje elektrickú vodivosť, čo je dôležitým predpokladom pre rast PANI reťazcov. Nekompletný elektrický kruh potenciálnych meraní poskytuje dôležité informácie o priebehu oxidácie. Po spustení rastu reťazca, oxidačný potenciál sa zníži a rast polymérnych reťazcov sa stáva výhodnejší než vytvorenie nových jadier. Rýchlosť šírenia je vyššia ako rýchlosť iniciácie, a z tohto dôvodu sú reťazce zložené zo stoviek anilínových jednotiek spojených v para polohách.

Fázou ukončenia sú tieto reťazce ukončené hydrolýzou koncovej amino skupiny alebo reakciou s niektorými reakčnými medziproduktmi alebo ukončenými reťazcami Obrázok 2.4. Mechanizmus ukončenia je stále diskutabilný. Niektoré štúdie naznačujú, že koncové anilínové jednotky sa môžu stať aktívne aj po polymerizácii a podnietiť ďalší rast reťazca po pridaní nového monoméru a oxidačného činidla. [16]



Obrázok 2.4: Možné vetvenie PANI reťazcov [16]

2.1.2 Morfológia polyanilínu

Polyanilín je možné vytvoriť v niekoľkých formách. Formy ako granule alebo nanovlákná sú závislé na type organizácie častíc pri raste PANI vrstvy. Za použitia formy je možné získať nanotrubičky. Ostatné formy ako tenké náterové filmy, koloidné častice a iné zložité štruktúry potrebujú prítomnosť prepojených šablón. Rozmery rôznych štruktúr sú si veľmi podobné. Polomer nanovlákná a koloidných častíc alebo hrúbka nanotrubičkových stien majú veľmi úzke rozmery. Rozdiel pri experimentálnych podmienkach bol zistený v rozmedzí 50-250 nm. Tento rozdiel je priamo úmerný molekulovej hmotnosti PANI reťazca. Druh formy je závislý na výrobe, preto je potrebné pochopenie štruktúr pre vznik a modifikáciu ďalších nových foriem. [16]

2.1.2.1 Granule

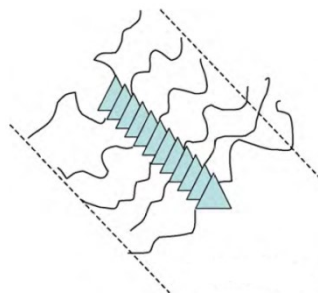
Forma granule je najtypickejšia štruktúra vytvorená v silne kyslom prostredí pri $\text{pH} < 2,5$ s použitím silných oxidantov a vysokej koncentrácie anilínu Obrázok 2.5. Tvorenie nanogranulí je podmienené náhodnou agregáciou častíc, ktorá vzniká pri vysokej koncentrácii častíc vytvorených v priebehu krátkej indukčnej periódy. Keďže ide o typické podmienky tvorby vodivého polyméru je táto forma jedna z najštudovanejších. Agregácia častíc má za následok rast prvých granulí. Rozpustnosť PANI vo vode je obmedzená, avšak nerozpustné takzvané hydrofóbne častice sú absorbované už vytvorenými granulami a spôsobia rast nových granulí. Prvé granule sú produkované homogénnymi časticami, zatiaľ čo rast guľatej štruktúry je heterogénny. Granulová forma korešponduje s konceptom vodivých ostrovčekov často používaných vo vodivých polyméroch. [16]



Obrázok 2.5: Granule[16]

2.1.2.2 Nanovlákná

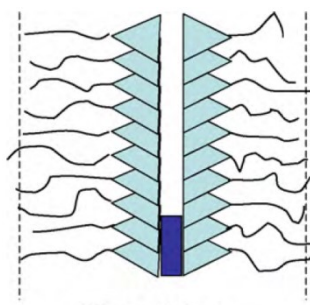
Nanovlákná sú predstavitelia jednorozmerných objektov s typickými rozmermi niekoľko desiatok nanometrov s vysokým pomerom strán spravidla rozvetvených Obrázok 2.6. Z polymérnych štruktúr sú najviac študované nanovlákná inak označované aj ako „nanodrôty“. Priemer typicky dosahuje 20-100 nm s dĺžkou niekoľko mikrometrov. Nanovlákná sú rozvetvené a vytvárajú polia, siete, zväzky a iné zložitejšie štruktúry často spojením nanotrubičiek. Tu je potrebné dávať pozor na názvoslovie nanotrubičky a nanovlákná. Niektoré zdroje literatúry uvádzajú nanovlákná, no v skutočnosti to môžu byť nanotrubičky. [16]



Obrázok 2.6: Nanovlákná [16]

2.1.2.3 Nanotrubičky

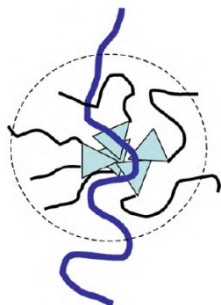
Rovnako ako nanovlákná sú nanotrubičky jednorozmerné objekty, avšak s prítomnosťou vnútornej dutiny Obrázok 2.7. Priemer obsahuje desiatky až stovky nanometrov s konečnou dĺžkou niekoľkých mikrometrov. Rast nanotrubičiek je podmienený prítomnosťou šablóny na rozdiel od nanovláknien. Overenie prítomnosti dutiny s priemerom 10-150 nm je vykonané za pomoci transmisnej elektrónovej mikroskopie. Hrúbka stien za daných experimentálnych podmienok dosahuje 50-200 nm. [16]



Obrázok 2.7: Nanotrubičky [16]

2.1.2.4 Koloidné častice

Výroba prebieha polymerizáciou anilínu v prítomnosti vyhovujúcich, vo vode rozpustných polymérov alebo nanočastkových stabilizátorov Obrázok 2.8. Ich tvar môže byť rôznorodý s veľkosťou 100-500 nm. Ako synonymum pre koloidné častice je využívané spojenie „disperzné častice“ a proces je nazývaný disperzná polymerizácia. Monomér v polymerizácii je zmiešaný s reakčným médiom, čím je dosiahnutý výsledný nerozpustný polymér. Súčasný mechanizmus predpokladá, že častice anilínu sú absorbované v reťazcoch polymérneho stabilizátora. [16]



Obrázok 2.8: Koloidné častice [16]

2.1.3 Polyanilín ako asymetrický vodič

Vodivosť polyanilínu bola využitá pri tvorbe nového druhu asymetrického vodiča. Prechod prúdu cez látky je štandardne v každom smere a po celom svojom objeme rovnaký. Asymetrickým vodičom prúd neprechádza rovnako, ba dokonca v niektorých smeroch prúd skoro vôbec nevedie. Hlavnou zložkou je polyanilín, do ktorého sú pridané časti keramickej hliny takzvaného ílu, ktorý berie na seba funkciu izolantu. Polyanilín zmiešaný s ílom vytvorí štruktúru, ktorá je veľmi blízka žalúziám. Takáto štruktúra zabezpečí, že prúd prechádzajúci v smere natiahnutých reťazcov je prepustený, no v kolmom smere prepustený nie je.

Tento typ vodiča bol vytvorený pracovníkmi Centra Nanotechnológie a katedry chémie na VŠB-TUO. Predpokladá sa využitie pri výrobe elektrických obvodoch alebo výrobe tlakového čidla, či tlakového senzoru. V dnešnej dobe už usmerňovače elektrického prúdu poznáme a na ich výrobu sú používané bežne dostupné polovodičové materiály ako kremík, germánium a iné. [13]

2.2 Merateľné vlastnosti

Vytvorenie zdanlivo zhodných vodivých polymérov rovnakým výrobným procesom vykazujú rôzne chemické, optické a elektrické vlastnosti. Pre lepšie pochopenie vzájomnej súvislosti je potrebné preskúmanie týchto vlastností.

2.2.1 Elektrická vodivosť

Na rozdiel od pevných vodivých látok je mechanizmus transportu náboja odlišný. V porovnaní s kvapalinami a plynmi sú polyméry stabilnejšie tvarom, avšak od tvrdých látok sú poddajnejšie pri reakciách na vonkajšie podnety. Popis transportu môžeme prirovnať k teórii prenosu náboja vypracovaného pre amorfné polovodiče. Prenos je ovplyvnený neusporiadanosťou, ktorá zapríčiňuje lokalizáciu náboja. Harmonický vodivý polymér je zložený z jednorozmerných reťazcov rovnakých konštitučných jednotiek, v ktorom dochádza k delokalizácii π -elektrónov. Delokalizácia je vykonávaná po celej dĺžke reťazca a tieto elektróny utvárajú pásy podobné pásom v polovodičoch. Nevodivý materiál má π -pás nazývaný HOMO – highest occupied molecular orbital celý zaplnený na rozdiel od π -pásu nazývaného LUMO – lowest unoccupied molecular orbital, ktorý je úplne prázdny. Vodivosť je dosiahnutá pomocou dopovania rovnako ako u anorganických polovodičov. Merná vodivosť vybraných organických a anorganických látok je vyobrazená na obrázku Obrázok 2.2. [11]

Vodič pripojený k napätiu zmení chaotický pohyb nosičov náboja elektrónov na pohyb usporiadaný. Jedna pripojená strana zabezpečuje vstup elektrónov, na druhej strane elektróny vystupujú. Atómy v atómovej mriežke vytvárajú prekážky nosičom náboja, a tým bránia jeho prechodu. Elektrický odpor popisuje schopnosť materiálu brániť prechodu elektrickému prúdu. Jednotka odporu je Ω (ohm) a označuje sa ako R . Je vyjadrený ako podiel elektrického napätia U a elektrického prúdu I . [22]

$$R = \frac{U}{I} \quad (2.1)$$

Schopnosť materiálu viesť elektrický prúd popisuje elektrická vodivosť. Označenie vodivosti G a jednotkou je S (Siemens). Matematicky je vyjadrená ako podiel elektrického prúdu I a elektrického napätia U .

$$G = \frac{I}{U} \quad (2.2)$$

Elektrickú vodivosť je možné vyjadriť ako prevrátenu hodnotu odporu a teda podiel 1 a odporu R . Platí, čím vyšší je odpor, tým nižšia je vodivosť.

$$G = \frac{1}{R} \quad (2.3)$$

2.2.2 Spektrálna priepustnosť

Priepustnosť, ináč nazývaná aj transmitancia, je popísaná ako strata svetla pri prechode látkou. O_s je vyjadrená v percentuálnej podobe. Pre použitie spektrometra je vyjadrená ako podiel intenzity žiarenia prechádzajúceho vzorkou k intenzite žiarenia vynásobená koeficientom 100.

$$Transmitacia \% = \left(\frac{S\lambda - D\lambda}{R\lambda - D\lambda} \right) * 100 \quad (2.4)$$

Absorpcia je inverzná k transmitancii, ale na logaritmickú stupnicu. O_s je zmenená na logaritmickú stupnicu absorpčných hodnôt. Schopnosť roztoku alebo vrstvy látky absorbovať žiarenie je matematicky vyjadrená ako záporný dekadický logaritmus priepustnosti látky alebo roztoku nazývaná tiež optická hustota. [20]

$$Absorpcia = \log_{10} \left(\frac{S\lambda - D\lambda}{R\lambda - D\lambda} \right) \quad (2.5)$$

Kde $D\lambda$ je tmavá intenzita na vlnovej dĺžke λ . $R\lambda$ je referenčná intenzita na vlnovej dĺžke λ . $S\lambda$ je jednoduchá intenzita na vlnovej dĺžke λ . [20]

2.2.3 Odrazivosť

Optická vlastnosť odrazivosť je definovaná ako pomer svetla odrazeného od materiálu k množstvu svetla dopadnutého na materiál. Odrazivosť dochádza buď na povrchu materiálu, alebo priamo v jeho objeme. Na správanie sa odrazivosti má vplyv vlnová dĺžka, smer dopadajúceho a odrazeného svetla, polarizácia, povrch materiálu, typ merného materiálu a chemické zloženie.

Z pohľadu charakteru povrchu poznáme priamy alebo difúzny odraz. Priamy odraz je vytvorený na hladkom povrchu, u ktorého platí zákon odrazu. Uhol dopadu sa rovná uhlu odrazu smerom od kolmice povrchu. Difúzny odraz je rozptýlený do smeru blízkeho priamemu odrazu, alebo rovnomerne do ostatných smeroch dokonca aj naspäť k zdroju. [21]

3 Zdroje optického žiarenia

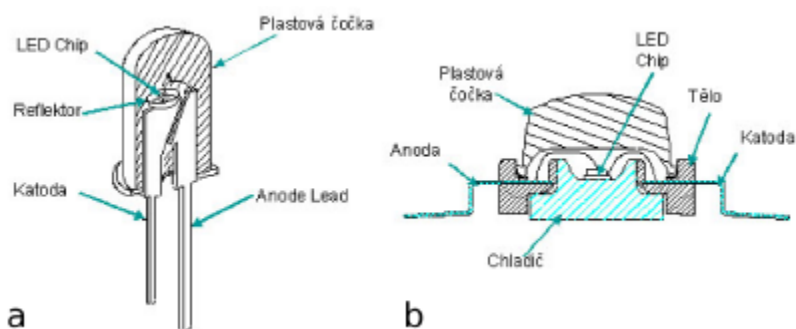
Tieto zdroje sú založené na už spomínanom jave luminiscencia, kde vybudené nosiče odovzdávajú svoju energiu vo forme fotónov. V závislosti na účel použitia je možné vybrať z množstva typov zdrojov s odlišnými vlastnosťami spĺňajúce potreby danému účelu.

3.1 LED – Elektroluminiscenčná dióda

Názov vychádza z anglického Light Emitting Diodes, v preklade svetlo emitujúca dióda. Ide o jednu z najpreferovanejších zdrojov nekoherentného osvetlenia používaného, nielen v elektronike, ale stále častejšie aj pre bežné používanie v domácnostiach. Prvá v praxi použiteľná LED dióda bola vyvinutá kanadským vedcom Nickom Holonyakim v roku 1962.

Polovodiče majú odlišnú elektrónovú pásovú štruktúru. Nad samotným valenčným pásom sa nachádza zakázaný pás, nad ktorým je vodivostný pás. Vyžiarovanie vo forme fotónov, ktorých energia odpovedá šírke zakázaného pásu, je vykonané na základe excitovaných elektrónov vo vodivostnom pásu, ktoré pri deexcitácii vďaka zakázanému pásu nie sú schopné strácať svoju energiu postupnou termalizáciou. Je mnoho spôsobov ako dostať elektróny do vodivostného pásu, najzaujímavejším je vybudenie luminiscencie elektrickým prúdom. Príkladom je PN prechod zložený z P a N polovodičov, ktoré sú spojené na mikroskopickú úroveň. Fyzikálny jav je popísaný ako rekombinácia elektrónov s dierami s následným odovzdaním energie, ktorá je približne rovná šírke základného pásu, takzvaná elektroluminiscencia.

Z pohľadu výšky vyžiarovaného výkonu poznáme v praxi používané dva typy Obrázok 3.1. Prvým typom sú plošne vyžarujúce LED s vyšším vyžarovacím výkonom. Mnohonásobne nižší výkon dosahujú hranovo vyžarujúce LED. Z tohto dôvodu sa v osvetlení častejšie využívajú plošne vyžarujúce LED diódy. [17]



Obrázok 3.1: a.) hranovo vyžarujúca LED; b.) plošne vyžarujúca LED [17]

3.2 LD – Laser

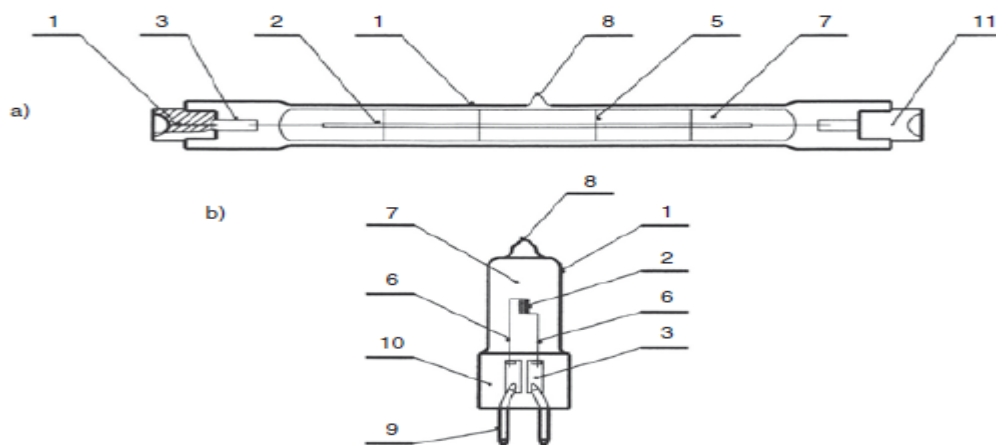
Názov vychádza z anglického Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, v preklade zosilnenie svetla pomocou simulovanej emisie zariadenia. Vyžiarené svetlo v úzkom zväzku je koherentné a monochromatické, teda šírka spektrálnej čiary je v jednotkách nm.

Princíp je podobný ako u LED, avšak miesto samovoľnej emisie je využívaná stimulovaná emisia. Konštrukcia pozostáva z dvoch diód označených ako LD a PD. Samotná LD dióda slúži na vytvorenie laserového žiarenia. Druhá PD dióda je zapojená v opačnom smere a slúži na detekovanie žiarenia z LD diódy na výstupe z lasera. LD dióda je vložená do takzvaného rezonátora vytvorená po väčšine zrkadlami. Rezonátor slúži na odraz zväzkov fotónov a jeho opätovný prechod cez prostredie, čím sa dosahuje jeho zosilnenie. Svetelný lúč vystupuje z tela lasera cez polopriepustné zrkadlo.

Z hľadiska typu aktívneho prostredia rozlišujeme plynové, pevnolátkové a polovodičové lasery. [17] [18]

3.3 Halogénové žiarovky

Obrázok 3.2 ukazuje konštrukciu halogénovej žiarovky. Oproti bežným žiarovkám bola potrebná zmena látok prichádzajúcich do styku s halogénom, ktoré by mohli s ním reagovať. Z dôvodu zvyšujúcej sa teploty musela byť banka vyrobená z kremíkového skla, zo skloviny typu „vycor“ alebo tvrdeného skla. Pre použitie v halogénových žiarovkách bolo potrebné vlákno so špeciálnymi vlastnosťami zvyčajne jednoducho alebo dvojmo zvinutú skrutkovicu z volfrámového vlákna. Ďalšou veľkou podmienkou je celková konštrukcia zabezpečujúca teplotu nižšiu ako 350 °C. Nižšia teplota je potrebná pre ochranu molybdénu pred oxidáciou a následným porušením stisku a znehodnotením žiarovky. Ako plyná náplň je zvolený plyn zvyčajne kryptón a xenón alebo zmes týchto plynov. Pri použití vyššieho napätia ako 12 V je do náplne pridaný dusík znižujúci pravdepodobnosť vzniku výboja medzi závitmi vlákna ako je to u bežnej žiarovky. Tlak vo vnútri banky dosahuje hodnoty niekoľko barov aj pri vypnutom stave. V prevádzkovom stave sa tento tlak zväčšuje, a preto je potrebné použitie ochrany banky pri náhodnej explózii, okrem špeciálnych typov halogénových žiaroviek možných použiť aj v otvorených svetlách bez ochrany. Výhodou halogénových žiaroviek je spojité spektrum, vynikajúci index podania farieb a takmer okamžité rozžiarenie. [19]



- 1 - banka, 2 - volfrámové vlákno, 3 – molybdénová fólia, 4 – molybdénový privod, 5 – podpierka,
6 – končeky vlákna, 7 – plyná náplň, 8 – odpalek čerpacej trubičky, 9 – kolík, 10 – stisk, 11 –
keramická päťica

Obrázok 3.2: Konštrukcia halogénovej žiarovky [19]

4 Thorlabs

Súkromnú firmu Thorlabs, Inc. založil Alex Cable známy americký optický inžinier, vynálezca a podnikateľ. V súčasnosti je prezidentom a zároveň výkonným riaditeľom firmy. Po pomerne zdĺhavej ceste ktorá zahŕňala prácu ako umývač riadu v reštaurácii, v ktorej sa vypracoval až na manažérsky post si otvoril vlastnú reštauráciu. Táto práca ho však nenapĺňala a šťastie hľadal ako strojník, manažér farmy a pracovník v tlačiarňi. Následne sa vrátil naspäť do školy a vyštudoval obor fyziku. Počas práce v Bell Laboratories, firmy zameranej na výskum a vývoj, za pomoci priateľov skonštruoval svoj prvý rastrovací tunelový mikroskop. Aj keď ziskovosť bola primeraná dopyt po tejto technológii bol malý, a tak Cable zakúpil frézu a začal konštruovať optomechanické diely. Koncom roka 1989 založil v New Jersey firmu Thorlabs, Inc. zameranú na optické prístroje a zariadenia. Celkovo má v dnešnej dobe 15 konštrukčných a výrobných spoločností v ôsmich štátoch. [23][24]

4.1 Newton, New Jersey

V Newtonu má Thorlabs areál piatich zariadení. Daný komplex obsahuje viac ako 550 zamestnancov. Súčasťou je nová budova ústredia, ktorá bola uvedená do užívania vo februári 2013 a poskytuje 11612 metrov štvorcových kancelárskych a výrobných priestorov. Vedľa hlavnej budovy sa nachádza budova elektroniky a pokročilých systémov, taktiež budova laserových systémov a podsystémov. [23]

4.2 Portfólio

Rozsah portfólia ponúkaných produktov je obzvlášť rozsiahly a zahŕňa viac ako 20 000 produktov, ktorých vývoju prispeli aj samotní zákazníci. Nápady boli uvedené na stránkach a vybavovanie prebiehalo podľa relevantnosti komunity vedcov. Produkty sú dostupné pomocou vytlačeného katalógu alebo na webových stránkach výrobcu. Produkty na webovej stránke sú zoskupené v sekciách:

- zobrazovanie
- optomechanika
- riadenie pohybu
- optika
- vlákna
- svetlo
- analýza svetla
- aplikácie

Každá sekcia je následne rozdelená na podsekcie s detailnejším popisom komponentov. [23]

5 LabVIEW

LabVIEW z anglického Laboratory Virtual Instruments Engineering Workbench, v preklade „laboratórne pracovisko virtuálnych prístrojov“, je programovací prostriedok, ktorý na tvorbu zdrojových kódov využíva takzvaný G jazyk na rozdiel od textovo orientovaných jazykov. Využitie pokrýva široký rad odborov, nielen pre riadenie hardvéru, ale aj tvorbu simulácií a zber dát. [25][26]

5.1 História

Spoločnosť National Instruments v roku 1986 predstavila vývojové prostredie LabVIEW. Na čele vývoja stál Jeffrey Kodosky, ktorý sa považuje za vynálezcu G jazyka, prvýkrát použitého v počítačoch Macintosh od spoločnosti Apple. Ideológia bola postavená na možnosti vytvorenia programu pomocou blokového diagramu bez znalosti textovo orientovaného jazyka. Takto intuitívne programovanie už od verzie LabVIEW 1.0 využívalo paralelné spracovanie, na ktoré je kladený veľký dôraz. V roku 1990 predstavitelia uviedli na trh verziu 2, vylepšenú o grafický kompilátor umožňujúci rýchly beh programov až na úrovni klasických kompilovaných jazykov.

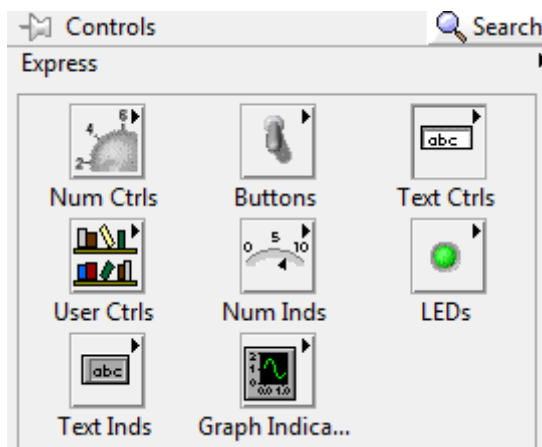
Verzia 8.20 uvedená na trh v roku 2005 priniesla mnoho vylepšení. Bola doplnená o nástroj pre nastavenie FPGA bez programovania. Nastavenie časovania, I/O kanálov, šírku pulzu, PWM, a ďalšie prebiehajú pomocou jednoduchého sprievodu. Na základe vstupných údajov je následne vygenerovaný grafický kód v LabVIEW. Verzia 8.20 je rozšírená aj o objektovo orientované programovanie s podporou objektov, tried, metód, vlastností, zapuzdrenia, dedičnosti alebo polymorfizmu. Ďalšie vylepšenie prinieslo zjednodušenie importu DLL súborov a importovanie webových služieb. Integrovanie externých kódov a aplikácie je možné realizovať pomocou softvérových technológií ako sú ActiveX alebo .NET. Toto integrovanie rozširuje možnosti LabVIEW o ďalšiu škálu použiteľnosti. Okrem importu bol vylepšený aj export, ktorý umožňuje vygenerovanie DLL knižnice a následne ju používať napríklad v jazyku C.[25]

5.2 Prostredie LabVIEW

Samotné prostredie je rozdelené na čelný panel a blokový diagram. Čelný panel predstavuje ovládaciú stránku. Blokový diagram plní funkciu zdrojového kódu a obsahuje všetky náležitosti funkčnosti programu.[26]

5.2.1 Čelný panel

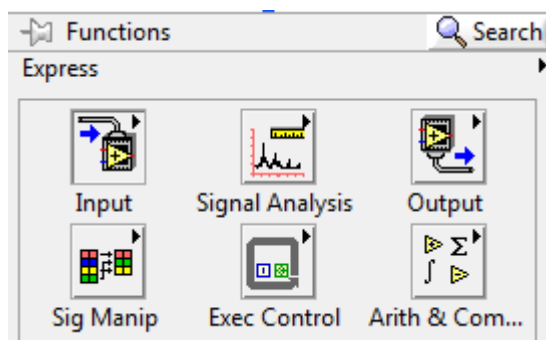
Prvky čelného panela slúžiace na vytvorenie užívateľského rozhrania sú zoradené v sekcii controls Obrázok 5.1. Ich množstvo a rozmiestnenie môže byť dané použitou verziou programu. V sekcii nájdeme riadiace prvky ako numerické veličiny, tlačidlá, textové prvky, indikátory a grafy. Každý prvok obsahuje ďalšie podsekcie, v ktorých sa nachádzajú rôzne podrobnejšie prvky.[26]



Obrázok 5.1: LabVIEW controls panel [26]

5.2.2 Blokový diagram

V blokovom diagrame je obsiahnutá funkčnosť celého programu. Prvky je možné vybrať zo sekcie functions Obrázok 5.2. Podobne ako sekcia na hlavnom paneli sú v prvom okne definované hlavné prvky, pod ktorými sa nachádza vyskakovacie okno s bližším definovaním prvku. [26]



Obrázok 5.2: LabVIEW functions panel [26]

5.2.3 Ďalšie technológie

Niektoré prípady si vyžadujú zápis matematických algoritmov textovou formou. MathScript je matematická štruktúra, ktorá umožňuje zápis textovou formou bez grafických prvkov. Skript je možné písať priamo v programe, alebo si zvoliť import z m-súboru vytvoreného v iných matematických prostrediach (MathWorks, Matlab). Veľkou výhodou je možnosť opakovane používať vytvorené algoritmy s pripojením na grafické prvky v LabVIEW.

Sada nástrojov Modulation Toolkit umožňuje ľahko navrhovať a vytvárať komunikačné protokoly. Za pomoci kódovania zdroja, kódovania kanálu a modulácie je možné modifikovať komunikačné štandardy poprípade si vytvoriť vlastný. Simulácia toku signálu umožňuje prirodzenú prezentáciu systému.[25]

6 Praktické merania

K praktickým meraniam bolo dostupných 20 novovytvorených vzoriek v spolupráci s Centrom Nanotechnológií a Katedry chémie na VŠB-TUO. Na týchto vzorkách boli prevádzané merania odporu, priepustnosti a odrazivosti. Skúmanie vzoriek má poskytnúť čo najpresnejšiu predstavu o zmene vlastností v priebehu času a pri zvýšenej teplote.

Anilín, kyselina sírová a amónny APS boli zakúpené od Lach-Ner, Česká republika, a pripravené na použitie. Sklíčka s rozmermi 76 mm x 26 mm x 1 mm, boli najskôr premyté v mydlovom roztoku, následne opláchnuté destilovanou vodou, potom etanolom a vysušené. Aby sa zabránilo obojstrannému povlaku skleneného sklíčka s PANI vrstvou, jedna strana sklíčka bola pokrytá lepiacou páskou. Na prípravu PANI filmov bola použitá chemická polymerizácia anilínu zmiešaním dvoch roztokov. Prvý z nich obsahuje 0,2 M anilinium sulfátu pripraveného v 0,5 M kyseline sírovej, ktorý slúži ako zdroj kationov a druhý obsahuje 0,1 M persíranu amónneho rozpusteného v destilovanej vode pri izbovej teplote, ktorý pôsobí ako oxidačné činidlo. Pred začiatkom polymerizácie boli sklíčka, ktoré viseli za pomoci klipov na povraze ponorené do kadičky. Ihneď po pridaní reaktantov začala na sklíčkach tenká PANI vrstva rásť. V priebehu polymerizačného procesu boli sklíčka vytiahnuté z reakčnej zmesi po 20 minútach, následne premyté v 0,2 M kyseline chlorovodíkovej a vysušené. Sušenie je vykonávané fénom vo vzdialenosti približne 30 cm pri horizontálnej polohe sklíčka.

Výrobný proces všetkých vzoriek dostupných k meraniam bol identický. Aj keď príprava preparátov bola jednotná, vykazovali rôzne vlastnosti. Vzorky niesli označenie PANI-1/21.116. Číslo 1 značí, že sa jedná o vyššie popísaný spôsob prípravy PANI vrstvy. V prípade, ak by išlo o číslo 2, prvý roztok by sa skladal z 0,2 M hydrochloridu anilínu rozpusteného v destilovanej vode, ktorý slúži ako zdroj kationov. Druhý roztok by obsahoval 0,1 M persíranu amónneho rozpusteného v destilovanej vode pri izbovej teplote pôsobiaci ako oxidačné činidlo. Zvyšný postup prípravy je rovnaký. Ďalšie čísla v označení nesú dátum, kedy bola vrstva PANI pripravená.

Okrem grafov a hodnôt uvedených v dokumente sú ďalšie výsledky dostupné na priloženom CD.

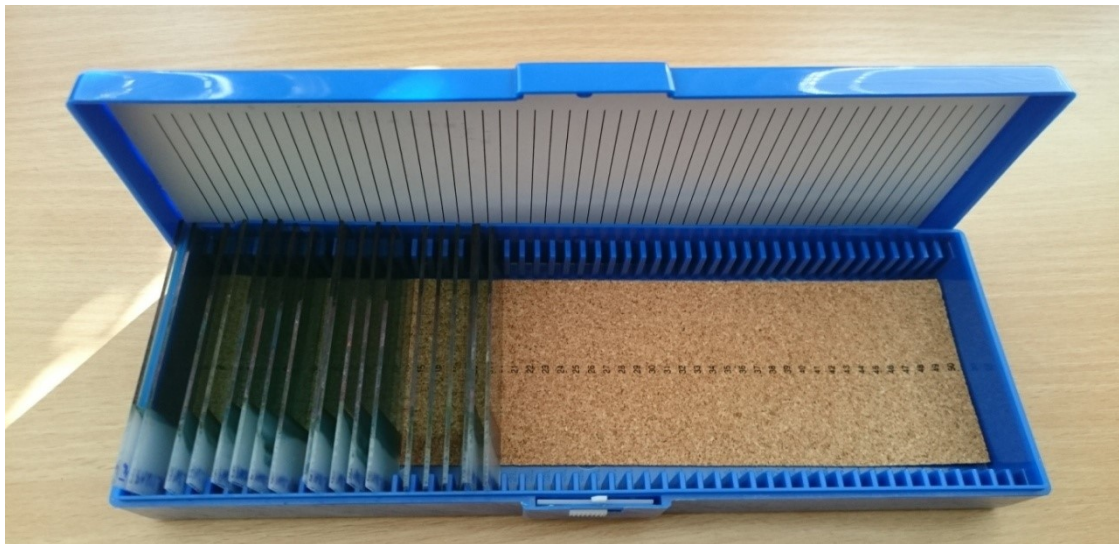
Na analýzu dát bola použitá polynomická trendová čiara 2. stupňa, v prípade vyhodnotenia hodnôt meraní odrazivosti 3. stupňa, s použitím programovacieho prostredia MATLAB. Program je dostupný na priloženom CD pre rôzne typy meraní. Aproximačnú rovnicu pod grafom je potrebné získať pomocou zobrazenia v Exceli, prípadne za pomoci integrovanej funkcie v MATLAB. Spolu s aproximačnou rovnicou je uvádzaná aj hodnota spoľahlivosti R^2 . Čím je hodnota R^2 bližšia 1, tým je trendová čiara spoľahlivejšia. Polynomická čiara bola zvolená na základe najvyššej spoľahlivosti R , čo svedčí o pomerne dobrom preložení čiary s údajmi.

Funkcia polynomickej regresie je definovaná:

$$f(x) = p_0 + p_1 * x + p_2 * x^2 + \dots + p_n * x^n \quad (6.1)$$

Kde p_i sú neznáme parametre, ktoré chceme určiť a n je stupeň polynómu.

Sklička boli skladované v plastovom obale vo vertikálnej polohe bez priameho styku nanesej vrstvy s inou látkou. Obal zabezpečoval rovnaké podmienky pre všetky vzorky a chránil ich pred priamym slnečným svetlom, taktiež pri presúvaní pred degradáciou vrstvy a prispieva k lepšej manipulácii so vzorkami. Na spodnej časti sa nachádza plát z korku, s uvedeným číslom vzorky pre lepšiu prehľadnosť Obrázok 6.1.



Obrázok 6.1: Uloženie všetkých vzoriek

Zahrievanie vzoriek bolo realizované za pomoci keramického výhrevného telesa. Ohrievač s päťcovým závitom E27, čo je klasický závit, aký sa bežne používa v domácnostiach, bol namontovaný do stolovej lampy, a zmena teploty sa realizovala približovaním a vzdďľovaním ohrievača od vzorky. Kontrola výšky teploty bola vykonávaná teplotnou sondou a bezdotykovým teplomerom Obrázok 6.2.



Obrázok 6.2: Fotografia pracoviska na zahrievanie vzoriek

6.1 Meranie odporu PANI vzoriek

Prvé meracie pracovisko bolo zamerané na meranie odporu na PANI vrstve, jeho správanie v dôsledku pôsobenia času a teploty. Z viacerých dôvodov merania nemali od seba v začiatkoch rovnaké rozstupy, na čo bolo prihliadané aj pri záverečnom zhodnotení.

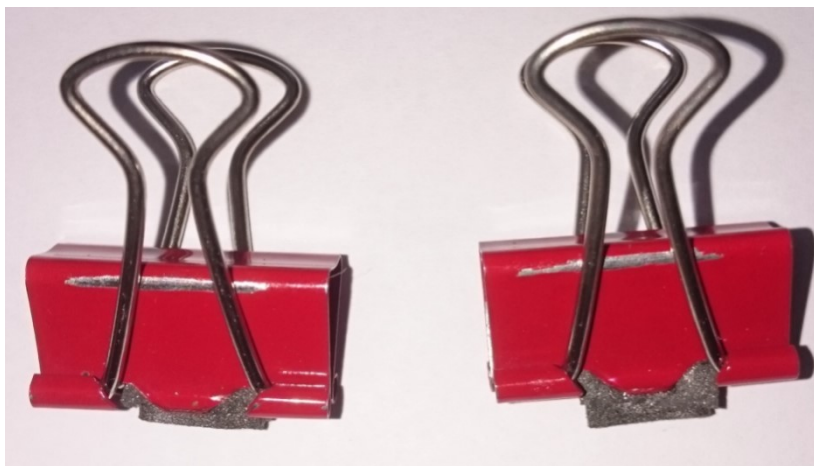
Prvé merania boli vykonávané podobným spôsobom ako v mojej bakalárskej práci, na ktorú tieto merania nadväzujú. Jediná zmena nastala v použití upnutia na vzorku. Neskôr bolo skonštruované nové meracie zariadenie. V predchádzajúcich meraniach boli na uchytenie použité krokosvorky s vodivou pryžou, čo značne poškodzovalo nanosenú vrstvu, a tak dochádzalo k skresleniu výsledkov. Výmenou týchto krokosvoriek za nové odizolované kancelárske svorky, na ktoré bola vodivá pryž nalepená Obrázok 6.3, bolo dosiahnutých menších degradácií vrstvy. Vodivá pryž bola zakúpená už s nanosenou elektrovodivou lepiacou vrstvou. Výhodou nových svoriek bolo väčšie rozpätie svorky, a tak lepšia manipulácia pri uchyťovaní na vzorku.

Komponenty meracej zostavy:

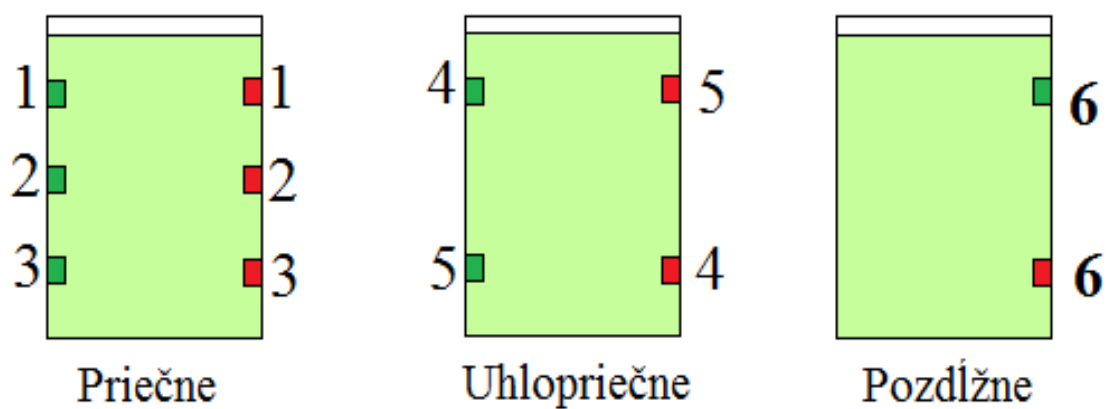
- multimeter UNI-T UT70A (0,8%+1digit)
- krokosvorky, meracie káble
- kancelárske svorky
- vodivá pryž na báze silikónového kaučuku obsahujúceho Ni-grafit s objemovou rezistivitou $R=0,2\Omega/\text{cm}$

Na fotografii Obrázok 6.6 môžeme vidieť skonštruovanú zostavu na meranie odporu podľa schémy Obrázok 6.5.

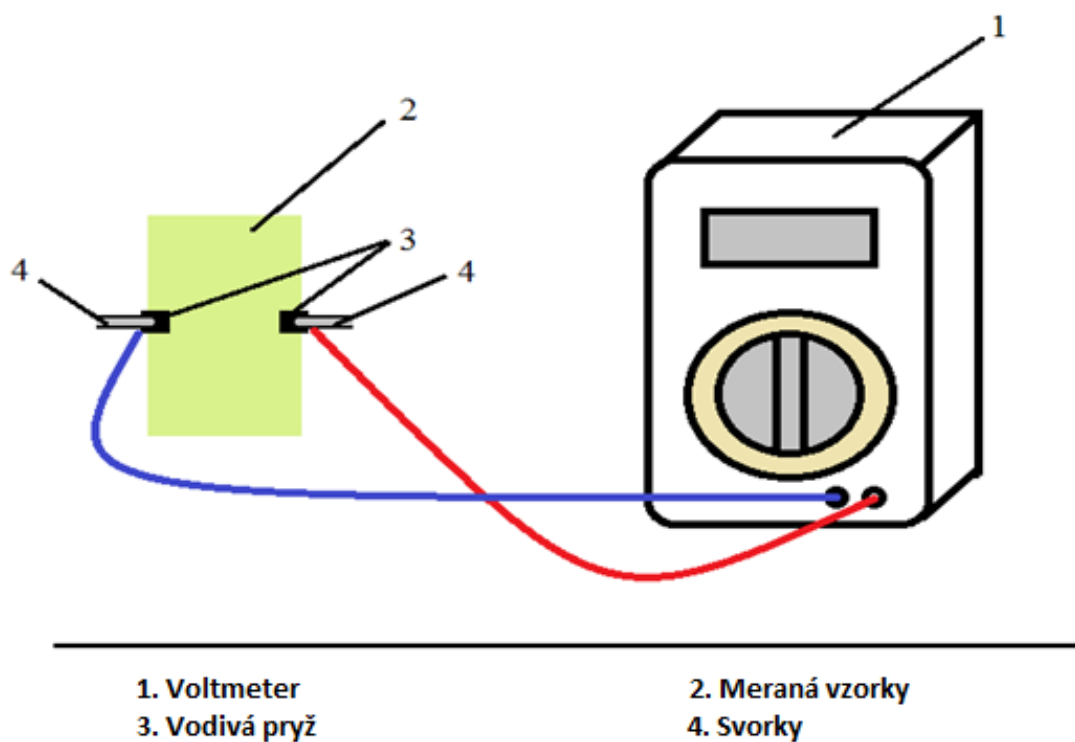
Každá vzorka bola premeraná šiestimi rôznymi uchyteniami svoriek, ktorého rozloženie môžeme vidieť na obrázku Obrázok 6.4. Na týchto miestach boli postupne prichytávané už spomínané svorky Obrázok 6.3, pripevnené pomocou krokosvoriek k multimetri. Po každom uchytení na preddefinovanom mieste sa počkalo približne 30 sekúnd, aby sa hodnoty na multimetri ustálili. Do vopred pripravenej tabuľky, z ktorej sa neskôr vytvorili grafy boli následne zapísané hodnoty z multimetra.



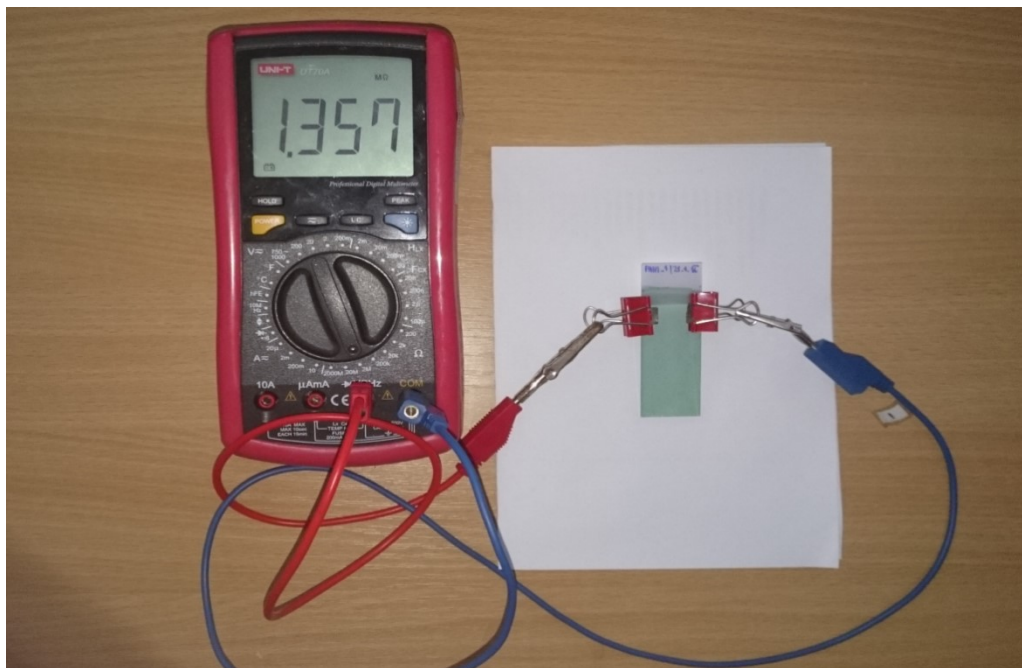
Obrázok 6.3: Použité svorky na meranie odporu



Obrázok 6.4: Rozloženie uchytenia pri meraní odporu



Obrázok 6.5: Schéma zostavy na meranie odporu



Obrázok 6.6: Fotografia meracieho pracoviska

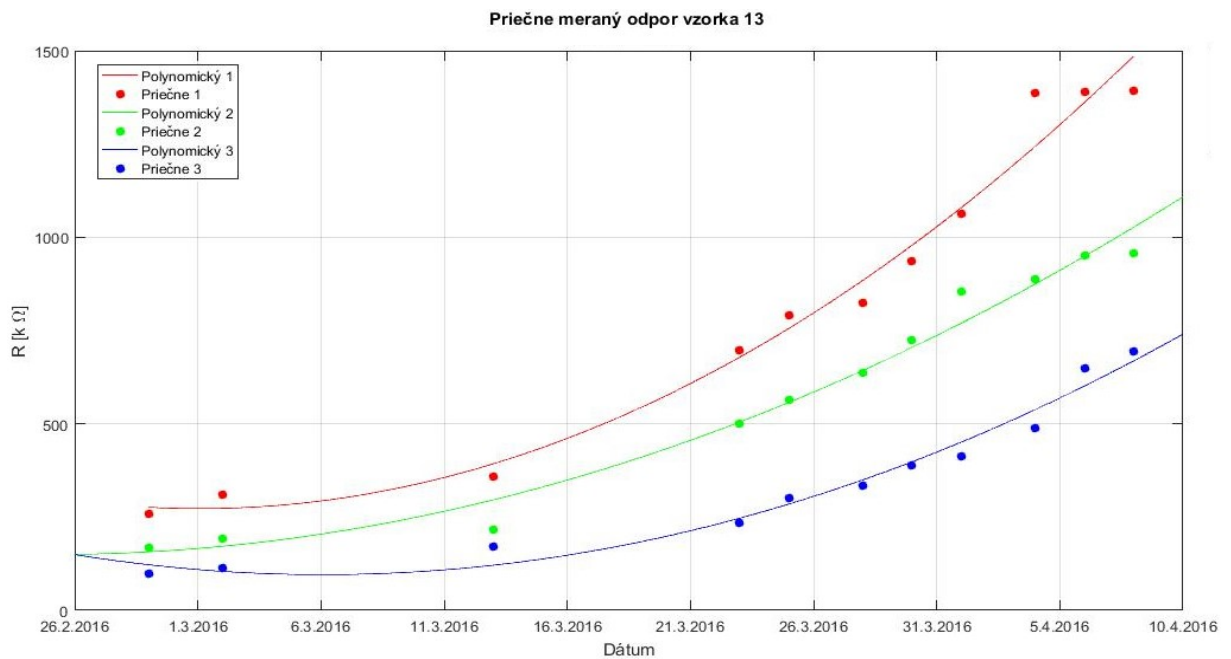
6.1.1 Meranie odporu v čase

Všetky vzorky vykazovali jednu rovnakú vlastnosť, a to najvyšší odpor v meraní priečne 1, stredný v meraní priečne 2 a najnižší v meraní priečne 3 Obrázok 6.7. Keď si predstavíme celú vzorku, je tu predpoklad zníženia odporu so znižujúcou sa úrovňou od vrchu vzorky. Keďže tento jav je pozorovaný pri všetkých vzorkách vytvorených rovnakým výrobným procesom, predpokladáme súvislosť rozdielného odporu s nehomogenitou vzorky spôsobenú prípravou PANI vrstvy dokázanú v meraní 6.2 Meranie priepustnosti.

Ďalším pozorovaným javom bol nárast odporu v závislosti na čase. Zistením bolo, že čím vyšší odpor bol nameraný na začiatku, tým rýchlejšie rástol odpor v priebehu meraní. Môže byť spôsobené, že dve skoro rovnaké vrstvy s malými odchýlkami odporu na nových vrstvách budú po určitom čase mnohonásobne odlišné z pohľadu odporu na vrstve.

Obe uhlopriečne merania prebiehali takmer totožne, čo nasvedčuje o miernej identickosti pravej a ľavej plochy vzorky Obrázok 6.8.

Výpočet merného odporu nebol možný z dôvodu nehomogenity vrstvy nanesej na laboratórnom sklíčku, a teda nebolo možné zistiť plochu kolmého prierezu potrebného na výpočet. Ako už bolo spomenuté nehomogenita je dokázaná v meraní priepustnosti 6.2 Meranie priepustnosti.

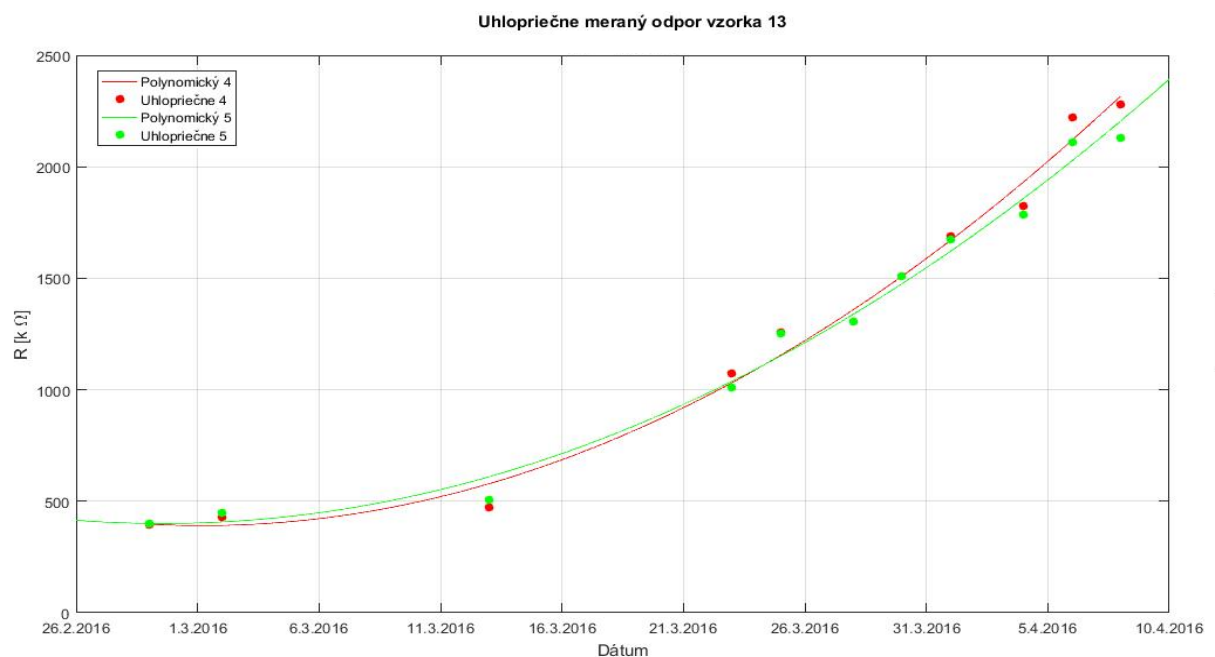


Polynomický 1:
 $y = 0,842x^2 - 71519x + 2E+09$
 $R^2 = 0,978$

Polynomický 2:
 $y = 0,453x^2 - 38488x + 8E+08$
 $R^2 = 0,978$

Polynomický 3:
 $y = 0,528x^2 - 44882x + 1E+09$
 $R^2 = 0,973$

Obrázok 6.7: Grafické a znázornenie priečných meraní



Polynomický 4:
 $y = 1,348x^2 - 11446x + 2E+09$
 $R^2 = 0,989$

Polynomický 5:
 $y = 1,159x^2 - 98419x + 2E+09$
 $R^2 = 0,988$

Obrázok 6.8: Grafické znázornenie uhlopriečných meraní

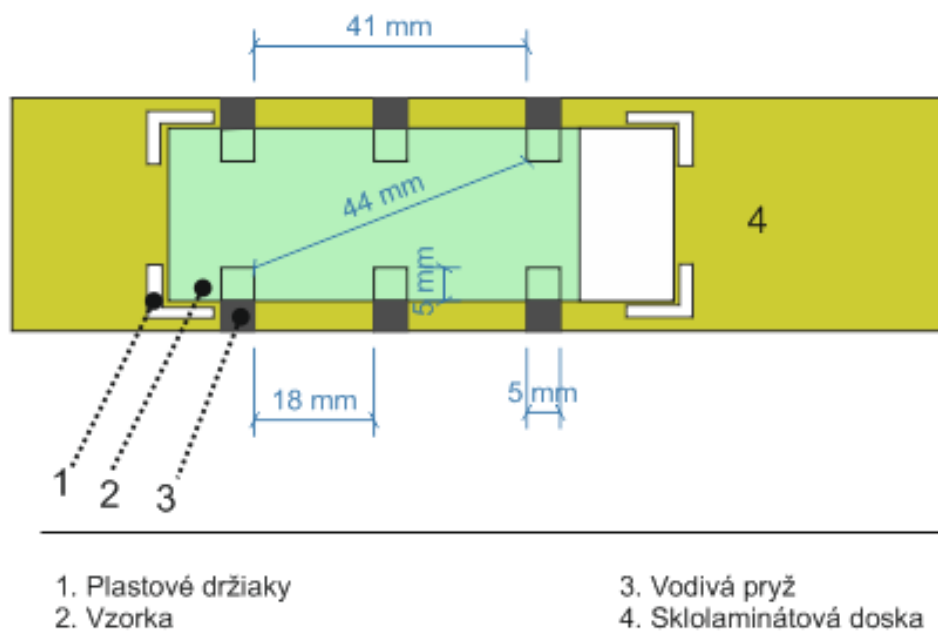
6.1.2 Meranie odporu v závislosti na teplote

Pri meraniach nebolo možné presne dodržať rovnaké uchytenie a vzdialenosť medzi meranými bodmi, preto bolo skonštruované zariadenie na meranie odporu. Toto zariadenie vyriešilo problém uchytenia a zabezpečilo rovnakú vzdialenosť medzi meranými bodmi. V predchádzajúcom meraní by vplyv zvýšenej teploty nemal zmysel, keďže sme nedokázali zabezpečiť rovnomerné uchytenie v každej fáze. Po odladení nedostatkov sme mohli zapojiť aj vplyv teploty na meranú PANI vrstvu.

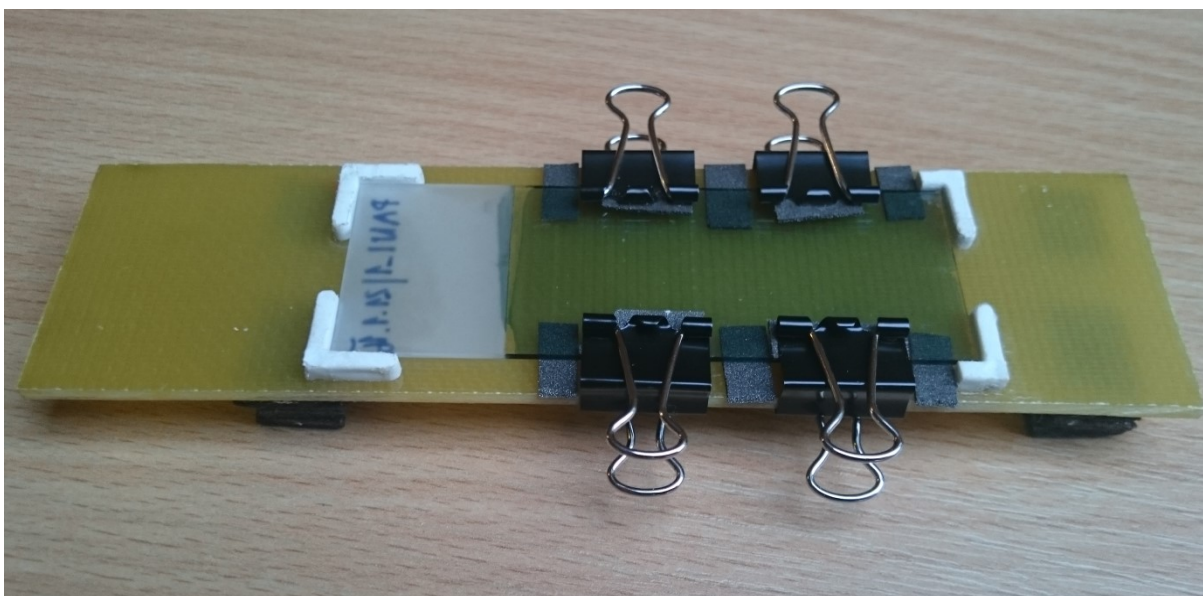
Predpokladá sa zmena štruktúry PANI vrstvy v dôsledku pôsobiacej zvýšenej teploty. Transformácia štruktúry má za následok zmenu vlastností.

Postup vytvorenia meracieho zariadenia pozostával z vyrezania sklolaminátovej dosky s rozmermi 14 x 3,5 cm. Na dosku boli lepidlom prichytené pravouhlé plastové držiaky s výškou 0,2 cm a dĺžkou strán 1 cm, ktoré umožnili presné uloženie vzorky na meráciu pryže, čím sa zabezpečilo meranie vzorky na rovnakých miestach bez poškodenia PANI vrstvy. Na dosku boli postupne prilepené pláty vodivej pryže s rozmermi 0,5 x 1 cm. Dotyk vodivej pryže s vrstvou bol na ploche 0,5 x 0,5 cm. Závaž bola vyriešená za použitia štyroch kancelárskych svoriek rozmiestnených medzi meracími bodmi pre rovnomerné rozloženie záťaže. Takto uchytená vzorka vykazovala po opätovnom uchytení rovnaké hodnoty s minimálnou odchýlkou. Merané vzorky boli používané na ďalšie merania, preto bolo potrebné zaistiť, aby dané vzorky neboli mechanicky poškodené. Z daného dôvodu boli na jednu stranu svorky nalepené gumené pásiky. Pre lepšie uchytávanie svoriek spodná strana dosky disponovala vyvýšenými nožičkami textilného charakteru s výškou 1 cm. Fotografia meracieho zariadenia je vyobrazená na obrázku Obrázok 6.10. Detail meracieho zariadenia nám ukazuje vzdialenosti medzi jednotlivými meranými bodmi. Priečna vzdialenosť medzi meranými bodmi je 1,5 cm, čo vychádza zo šírky laboratórneho sklíčka a styčnej plochy vodivej pryže. Kolmá vzdialenosť bodov je približne 1,8 cm. Pri uhlopriečných meraniach je rozptyl medzi bodmi 4,4 cm. Priečne meranie na rozdiel od uhlopriečného dosahuje o 0,4 cm menej, to znamená 4,1 cm Obrázok 6.9.

Do takto vytvoreného meracieho zariadenia sa postupne vkladali jednotlivé vzorky. V prvej fáze merania boli vzorky premerané na meracej zostave bez zvýšenej teploty. Meraná vzorka bola vložená medzi plastové vymedzovacie uhly nanosenou vrstvou smerom nadol a prichytená kancelárskymi svorkami. Plocha s popisom a nenanesenou vrstvou bola umiestnená na vrchnú pozíciu dosky. Zvyšný postup merania je ekvivalentný s predchádzajúcimi meraniami 6.1 Meranie odporu PANI vzoriek s uchytením svoriek na vodivú pryžu.



Obrázok 6.9: Detail meracieho zariadenia na meranie odporu

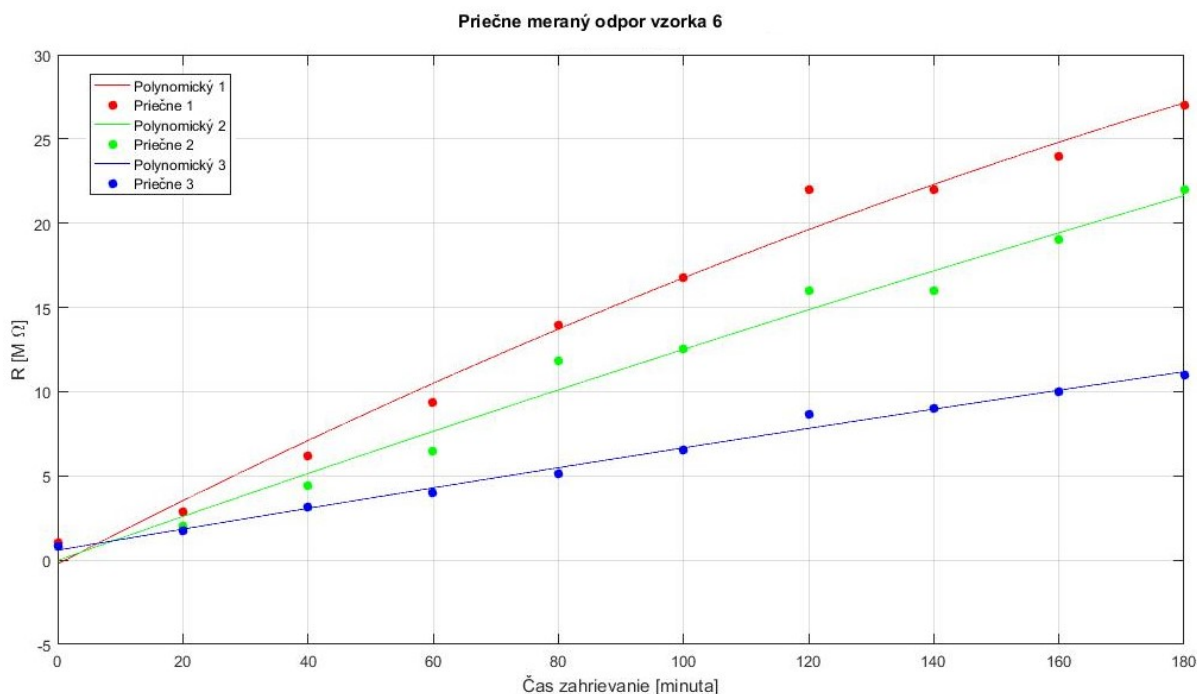


Obrázok 6.10: Fotografia meracieho zariadenia na meranie odporu s uchytenou vzorkou

Vybraných 10 vzoriek bolo vystavených 120 °C teplote po dobu 60 minút. Vzdialenosť výhrevného telesa od vzorky bola 140 mm. V žiadnych dostupných publikáciách nebola nájdená akákoľvek zmienka o teplotnej závislosti, preto prvotné zvolenie času a teploty bolo vybrané náhodne. Na týchto vzorkách nebolo možné namerať odpor v rozsahu multimetra. Odpor na takto zohrievaných vzorkách prevyšuje 2000 MΩ.

Pre lepšie pozorovanie chovania odporu pri zvyšovaní teploty bola prvotná teplota znížená na 50 °C úpravou výšky výhrevného telesa na 370 mm. Merania prebiehali každých 20 minút.

Obrázky Obrázok 6.11, Obrázok 6.12 zobrazujú teplotnú závislosť. Na osi x je zobrazená dĺžka zahrievania. Os y obsahuje nameraný odpor v MΩ. V priebehu zahrievania sme zaznamenali zvýšenie odporu skoro lineárnym spôsobom. Vzorka č.7 ako jediná z meraných vykazovala na konci merania nižší odpor v meraní priečne 2. Pri čase zohrievania 140 minút bolo pozorované na určitých meraniach zníženie odporu.

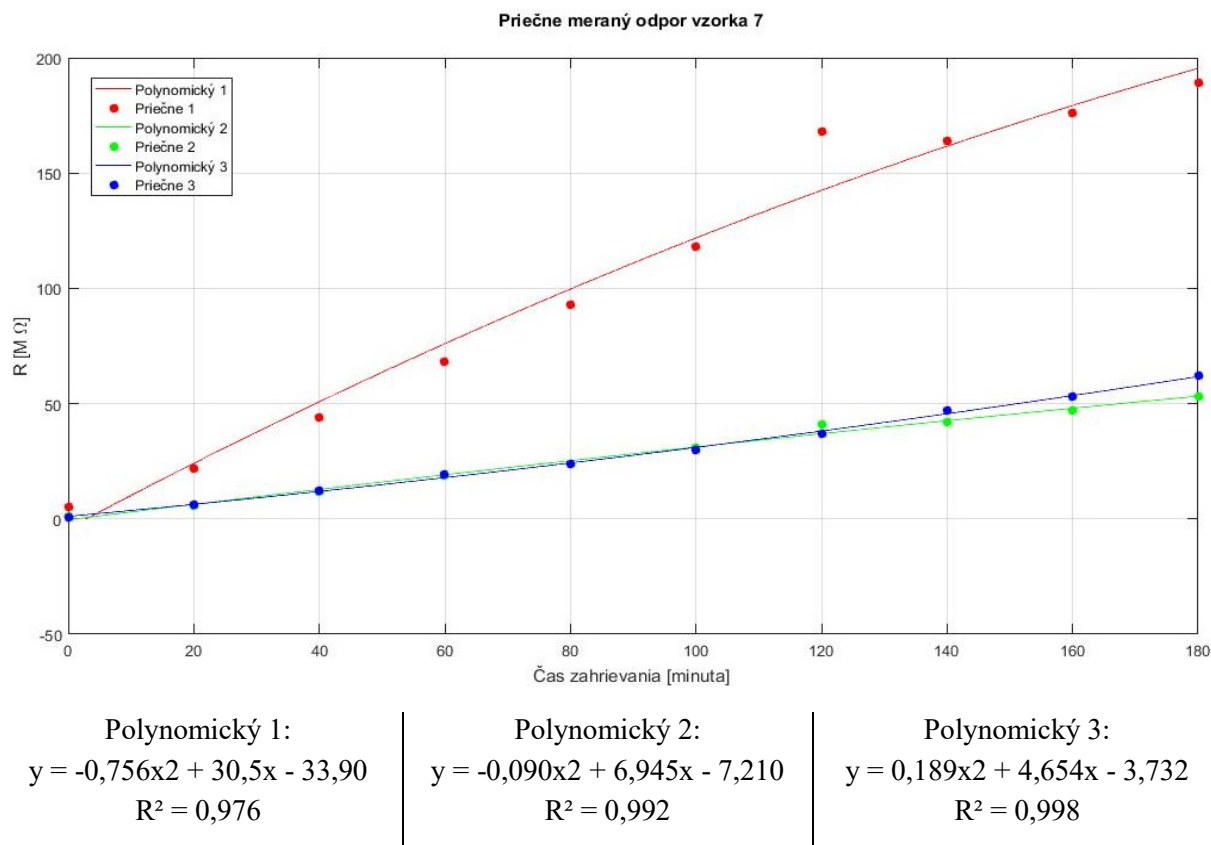


Polynomický 1:
 $y = -0,088x^2 + 4,018x - 4,159$
 $R^2 = 0,986$

Polynomický 2:
 $y = -0,024x^2 + 2,676x - 2,666$
 $R^2 = 0,982$

Polynomický 3:
 $y = -0,009x^2 + 1,280x - 0,682$
 $R^2 = 0,991$

Obrázok 6.11: Grafické znázornenie priečne meraného odporu na vzorke č.6 v závislosti na teple



Obrázok 6.12: Grafické znázornenie priečne meraného odporu na vzorke č.7 v závislosti na teple

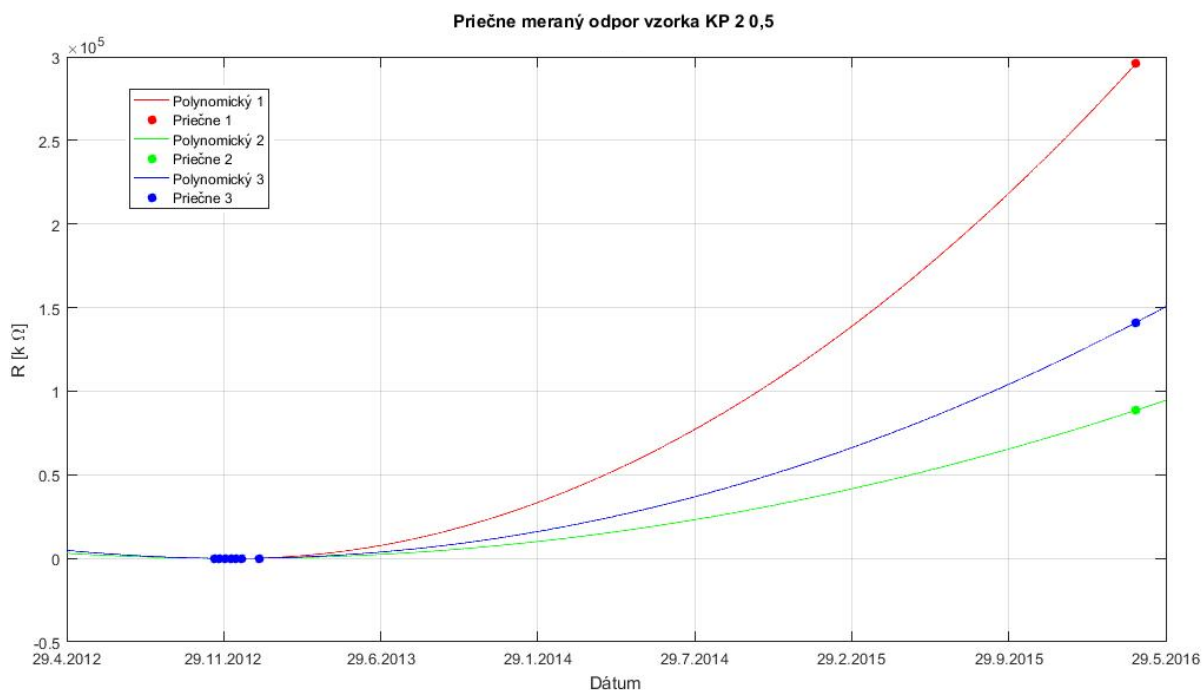
6.1.3 Meranie odporu starých PANI vzoriek

Z dlhodobjšieho pohľadu na starnutie PANI vrstvy, boli opätovne premerané vzorky z mojej bakalárskej práce, v ktorej som sa tiež zaoberal vlastnosťami PANI filmov. K dispozícii som mal 5 PANI vrstiev vytvorených oxidáciou anilínu s časom reakcie 20 minút, ktoré boli nanosené na laboratórnom sklíčku. Vzorky sa od seba odlišovali molárnou koncentráciou kyseliny chlorovodíkovej (HCl), v ktorej sa vzniknutá zrazenina premývala, hrúbkou vytvorenej vrstvy a samotnými vlastnosťami. Vzorky boli vytvorené dňa 8. 11. 2012 a prvé meranie prebehlo dňa 15. 11. 2012. Na vzorkách bolo vykonaných 7 meraní, ktoré vzorky značne poškodili. Po celý čas starnutia boli vzorky uskladnené v rýchlo uzatvárateľných zip vreckách uložených v kartónovej škatuli, ktorá zamedzila prístup priameho svetla na vzorky. 2. 3. 2016 bol na vzorkách premeraný odpor rovnakou metódou, aká bola použitá pri nových vzorkách v prvom štádiu. PANI vrstvy aj naďalej vykazovali odpor, ktorý rapidne vzrástol z desiatok kΩ na stovky MΩ po dobe starnutia približne 3 roky Tabuľka 1.

V predchádzajúcom skúmaní odporu v mojej bakalárskej práci som pri vzorkách v priečne 2 meranom odpore nameral najnižšie odpory. Tento jav pretrváva na všetkých vzorkách aj po značnom časovom úseku Obrázok 6.13.

Tabuľka 1: Nameraný odpor pri dobe starnutia 3 roky.

Odpor [MΩ]				
Vzorka	KP_2_0,5	KP_3_1,0	KP_4_1,25	KP_5_1,5
Priečne				
Priečne 1	296,00	15,00	108,00	692,00
Priečne 2	88,60	12,00	71,00	221,00
Priečne 3	141,00	12,00	231,00	843,00
Uhlopriečne 4	959,00	16,00	137,00	1492,00
Uhlopriečne 5	1187,00	17,00	125,00	1436,00
Pozdĺžne 6	1015,00	18,00	137,00	1156,00



Polynomický 1:
 $y = 0,213x^2 - 17634x + 4E+08$
 $R^2 = 1$

Polynomický 2:
 $y = 0,101x^2 - 8369x + 2E+08$
 $R^2 = 1$

Polynomický 3:
 $y = 0,063x^2 - 5258x + 1E+08$
 $R^2 = 1$

Obrázok 6.13: Porovnanie priečne meraných odporoch vzorka KP_2_0,5

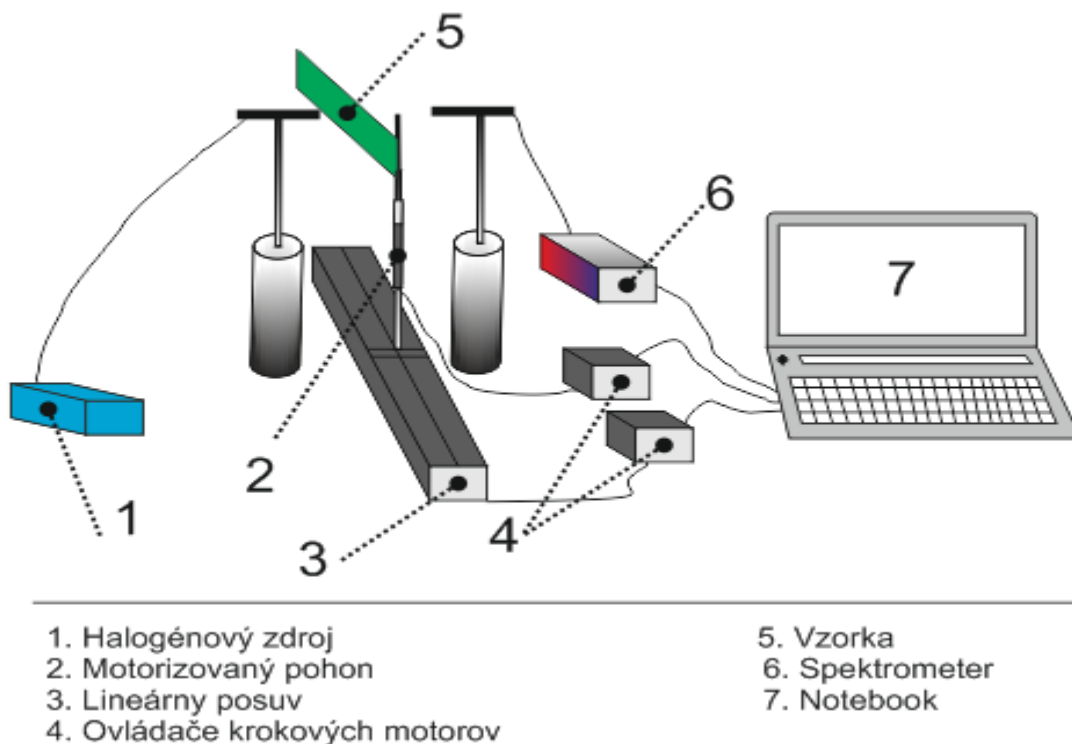
6.2 Meranie priepustnosti

Meranie priepustnosti je zamerané na homogenitu polyanilínovej vrstvy na vzorke. Keďže vrstva polyanilínu je priehľadná, je možné merať percento zachyteného svetla prechádzajúceho cez vzorku. Pri výrobnom procese nie je možné dosiahnuť ideálneho stavu z pohľadu hrúbky nanesej vrstvy na celej ploche. Zmyslom meraní je určiť homogenitu PANI vrstvy, prípadne jej starnutie v čase a vplyv teploty. Homogenita je jedným z hlavných kritérií pri ďalšom skúmaní tejto látky. Čas potrebný na odmeranie jednej vzorky bol po odladení skrátený na približne 7 minút z pôvodných 15 minút. Do času je zarátané uchytenie vzorky na požadované miesto a spracovanie dát.

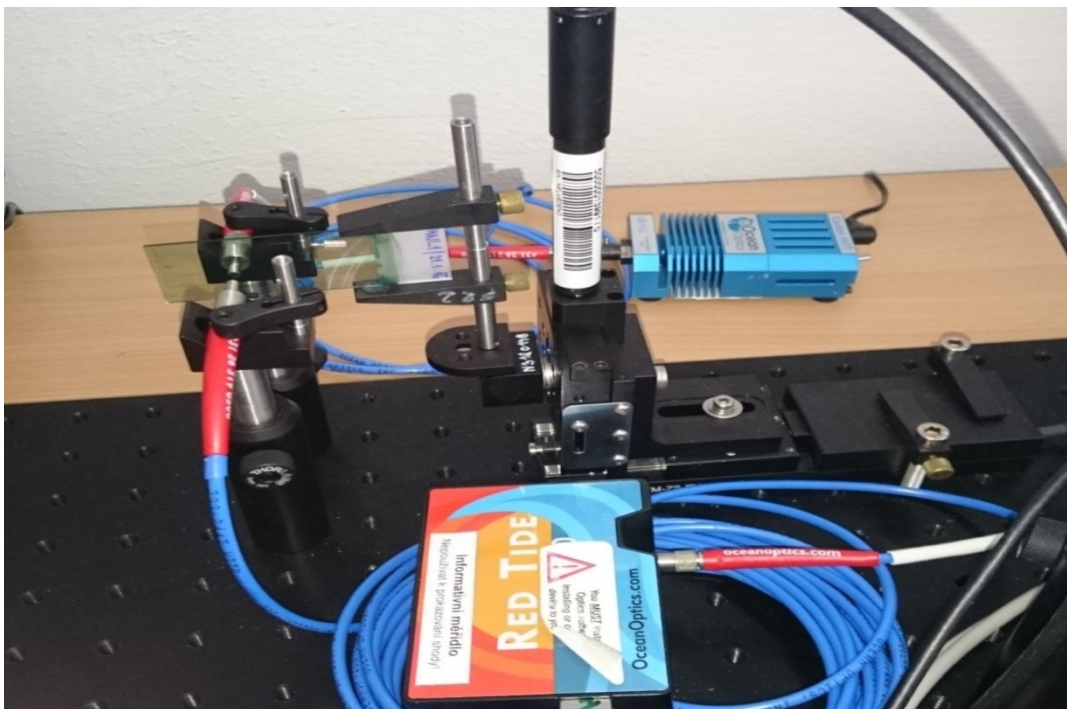
Komponenty meracej zostavy:

- dve optické vlákna typu P200-2-VIS/NIR
- spektrometer RedTide USB-650
- halogénový zdroj LS-1-LL (360-2500nm)
- lineárny posuv MTS50/M-Z8
- motorizovaný pohon Z812
- 2x ovládač krokového motora TDC001
- držiak vzorky
- notebook s nainštalovaným programom LabVIEW a SafibraDas 2.0

Na poskladanie meracieho pracoviska Obrázok 6.15 bola použitá schéma Obrázok 6.14, podľa ktorej sa postupovalo pri vytváraní zariadenia. Celé pracovisko bolo zložené na oceľovom pláte s maticovým rozložením závitov slúžiacich na uchytenie rôznych prvkov.

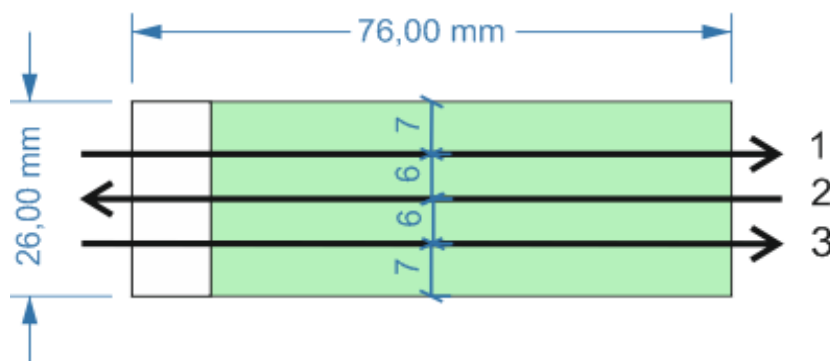


Obrázok 6.14: Schéma meracieho pracoviska pre meranie priepustnosti



Obrázok 6.15: Fotografia meracieho zariadenia pre meranie priepustnosti

Držiak vzorky bol uchytený na motorizovanom pohone Z812 s krokom 6 mm pripojený k ovládaču krokového motora. Pohon zabezpečoval prechod medzi líniami a taktiež vždy rovnakú vzdialenosť medzi nimi. Každá vzorka bola meraná na troch líniah Obrázok 6.16. Prvá línia sa začínala z vrhnej strany vzorky smerom nadol. Následne bolo vykonaných 50 posuvov s krokom 1 mm, ktorý zaistil lineárny posuv MTS50/M-Z8 pripojený k ovládaču krokového motora. Celá konštrukcia bola uložená medzi dve optické vlákna umiestnené na výškovo nastaviteľných držiakoch a natočené oproti seba. Medzi tieto vlákna bola vložená meraná vzorka nanosenou vrstvou smerom k vláknu pripojeného na halogénový zdroj svetla. Druhé vlákno pripojené na spektrometer slúžilo na vyhodnocovanie dopadajúceho svetla. Pred samotným meraním sa obe vlákna nastavili tak, aby vlákno na konci spektrometra pohlcovalo čo najviac svetla vyžiareného z halogénového zdroja. Následne bol nastavený integračný čas na hodnotu, ktorá odpovedala úrovni prijatého svetla tesne pod saturáciou. Po uložení referenčného a dark spektra sme mohli prejsť na mód transmitancie s integračným časom odpovedajúcim 100 % prijatého svetla a opäť nastaviť referenčné spektrum. Do takto nachystaného meracieho zariadenia mohla byť vložená prichystaná vzorka.

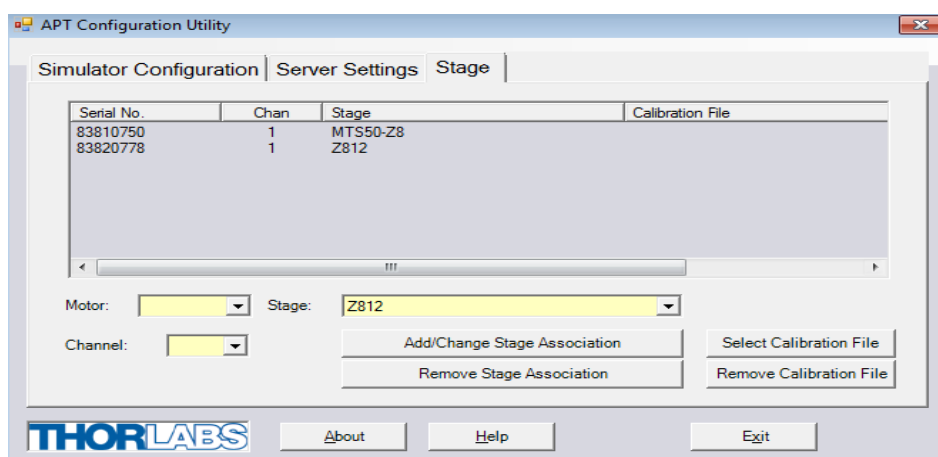


Obrázok 6.16: Miesta vykonávaných meraní s rozmermi

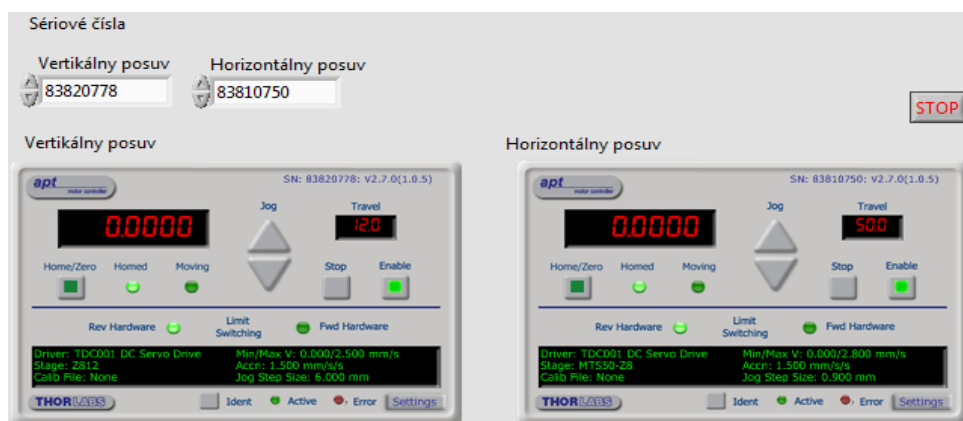
Softvérová stránka spektrometra bola riešená za pomoci programu SafibraDas 2.0. SafibraDas 2.0 je založený na softvéri OOI Base 32 a je prístupný len pre 32 bitové systémy. OOI Base 32 a SafibraDas 2.0 sú zastarané a používajú sa novšie programy pre spektrometer SpectraSuite a OceanView. Logovanie dát pri meraní bolo potrebné ukladať do jedného súboru, čo novšie programy nedokážu a na splnenie našich potrieb nám vyhovovalo použiť starší SafibraDas 2.0.

Ovládače krokových motorov je potrebné priradiť k podstavám v programe APT Configuration Utility Obrázok 6.17. Po správnom zvolení a pridaní do okna je možné program ukončiť. V tomto okamihu prejdeme na spustenie programu na meranie priepustnosti vytvorený vo vývojovom prostredí LabVIEW. Program sa nachádza na priloženom CD. Zadáme sériové čísla horizontálneho a vertikálneho posuvu a spustíme program. Ako prvé sa podstavy nastaví na pozíciu homed „začiatočná pozícia nastavená počas výroby a je určená hranicou motora takzvaný referenčný bod“, ktorá je počiatková pri každom začatí meraní. Pred akceptovaním vlozenej vzorky, na ktorú nás program upozorní, je potrebné spustiť logovanie v SafibraDas 2.0.

Počet logovaní je vyobrazený v dolnom pravom rohu. K vytvoreniu modelov je potrebných 50 hodnôt nazbieraných v jednej línii, celkovo 150 meraní na jednej vzorke. Dáta boli spracované pomocou už vytvoreného programu v programovacom prostredí MATLAB. Program je dostupný na priloženom CD. Stredná lúnia na rozdiel od predchádzajúcich meraní bola meraná v opačnom smere, preto museli byť hodnoty prevrátené.



Obrázok 6.17: Nastavenie ovládačov krokových motorov na meranie priepustnosti

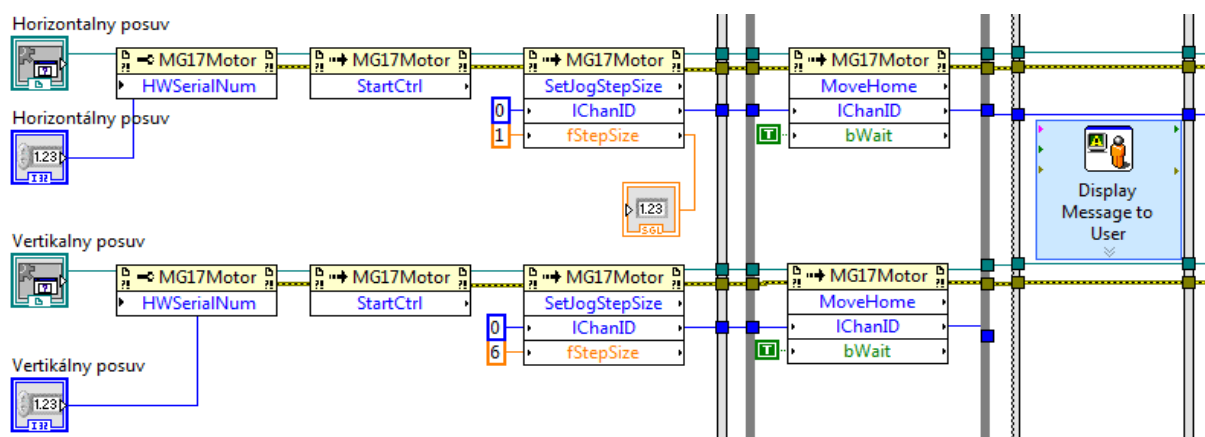


Obrázok 6.18: Predný panel programu na meranie priepustnosti

6.2.1 Popis programu

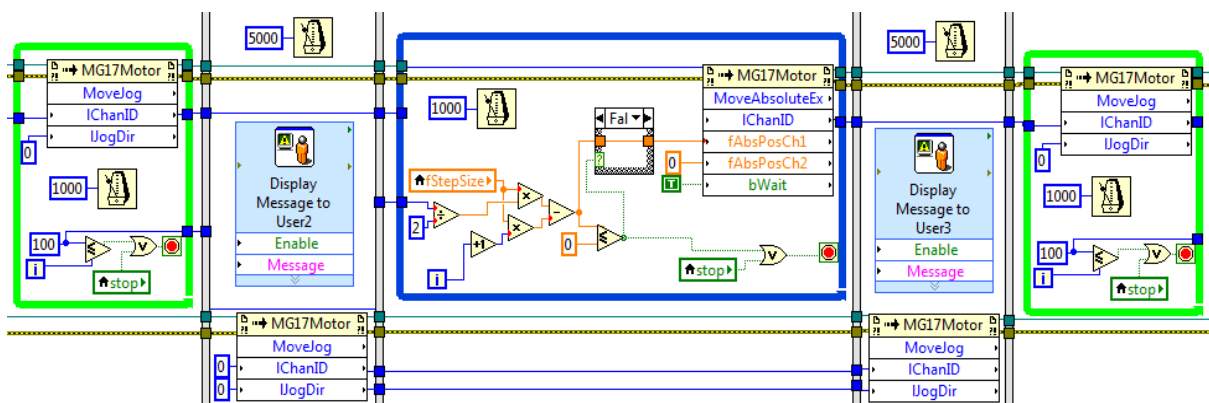
Predný panel pozostával z dvoch ActiveX kontajnerov s vloženým objektom MG17Motor, dvoch numerických kontrolérov a tlačidla stop Obrázok 6.18. Blokový diagram je možné rozdeliť do dvoch hlavných častí.

Prvá časť zabezpečuje načítanie podstavy podľa vloženého sériového čísla, nastavenie dĺžky kroku, uvedenie podstav na počiatočnú pozíciu a informovanie užívateľa o nutnosti vloženia vzorky Obrázok 6.19.



Obrázok 6.19: Blokový diagram prvá časť

V druhej časti sa nachádzajú tri while štruktúry. Štruktúry na začiatku a konci označené zelenou sú zhodné a zabezpečujú posun lineárneho motora s vopred nastaveným krokom 1 mm v počte päťdesiatkrát. V podmienke musíme uviesť dvojnásobok z dôvodu počítania cyklu pre nastavenie a na čakanie. Čas čakania po vykonaní danej dĺžky kroku sme nastavili na 1000 ms a bol vyvođený zo zosúladenia s programom SafibraDas 2.0, ktorý snímal hodnoty každých 2000 ms. Čas snímania hodnôt je možné upraviť, a tým znížiť čas potrebný na meranie, avšak tento úkon si vyžaduje presné odladenie zostavy. Stredná časť obsahuje tretiu while štruktúru označenú modrou farbou slúžiacu na spätný chod lineárneho posuvu. Tento úkon urýchlil merania a nebolo potrebné pred každou líniou nastavovať lineárny posuv na začiatok. Medzi štruktúrami dochádza k pohybu motorizovaného pohonu s krokom 6 mm pre nastavenie merania do druhej a tretej línie. O pripravenosti merania ďalšej vrstvy nás informuje správa, po ktorej potvrdení zostava prechádza do ďalšej fázy Obrázok 6.20.

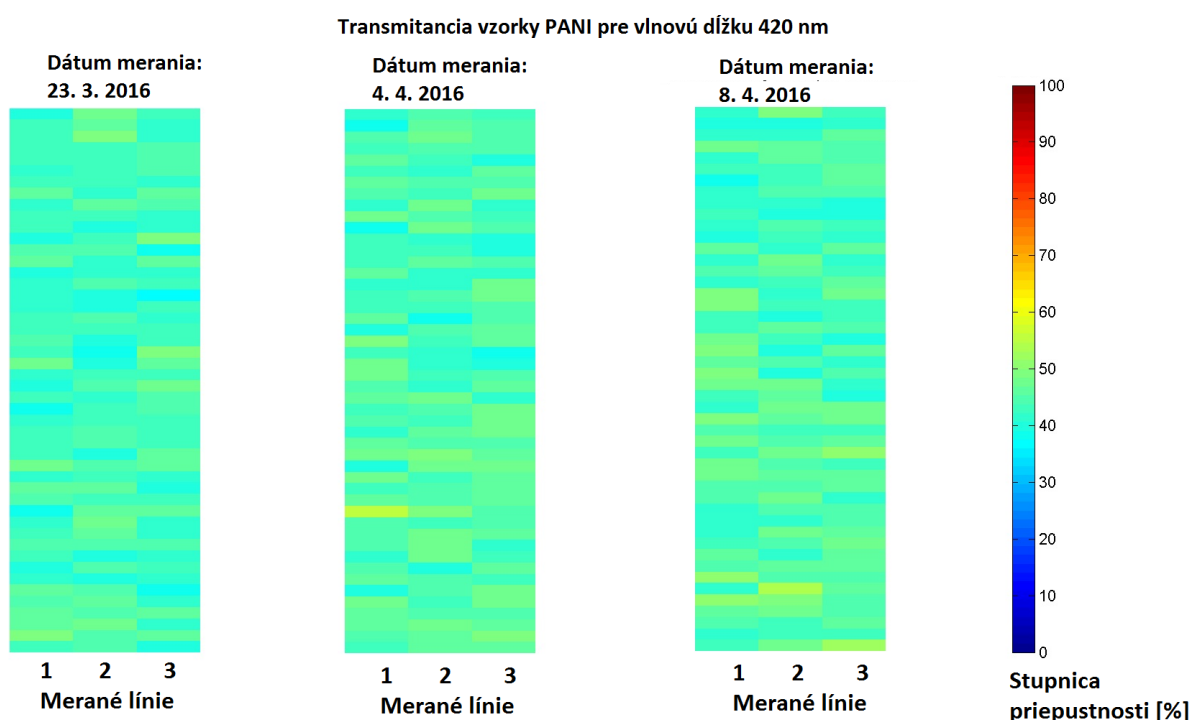


Obrázok 6.20: Blokový diagram druhá časť

6.2.2 Priepustnosť v čase

Pre zhodnotenie výsledkov bola zo všetkých 20 vzoriek, ktorých výsledky sa nachádzajú na priloženom CD, vybraná jedna vzorka, ktorá vykazovala vyšší odpor a jedna s nižším odporom. Všetky vzorky boli merané za rovnakých podmienok s rovnakou výškou líní. Pre presnejšie merania je potrebné použiť iný druh držiaka, ktorý by bol schopný zabezpečiť vždy rovnaký horizontálny začiatočný bod merania. Vedľa každej vzorky sa nachádza stupnica priepustnosti vyjadrená v percentách.

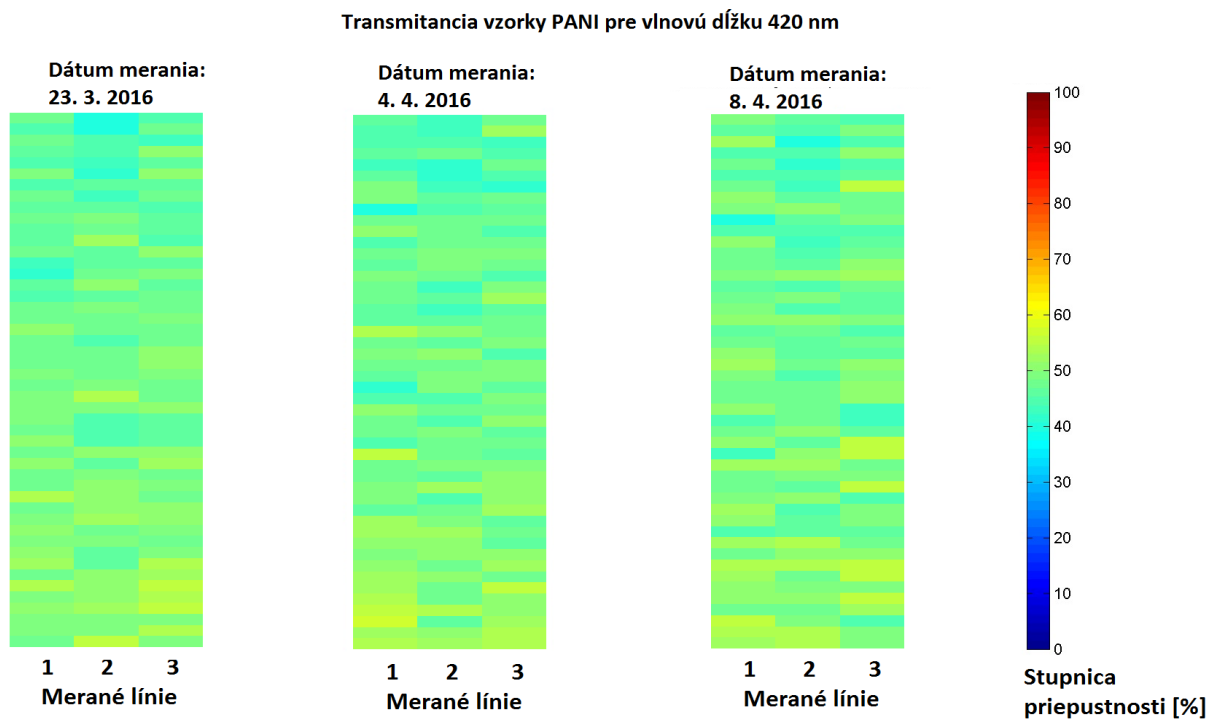
Na obrázku Obrázok 6.21 je znázornený vplyv času na vzorku č.6, ktorá vykazovala jeden z najnižších odporov. V priebehu 16 dní neboli na vzorke okrem niekoľkých miest s vyššou priepustnosťou zaznamenané väčšie zmeny ani vysoké rozdiely medzi meranými bodmi. Body s nižšou priepustnosťou môžu značiť pokles hrúbky vrstvy a tým už spomínaný nárast odporu v 6.1 Meranie odporu PANI vzoriek.



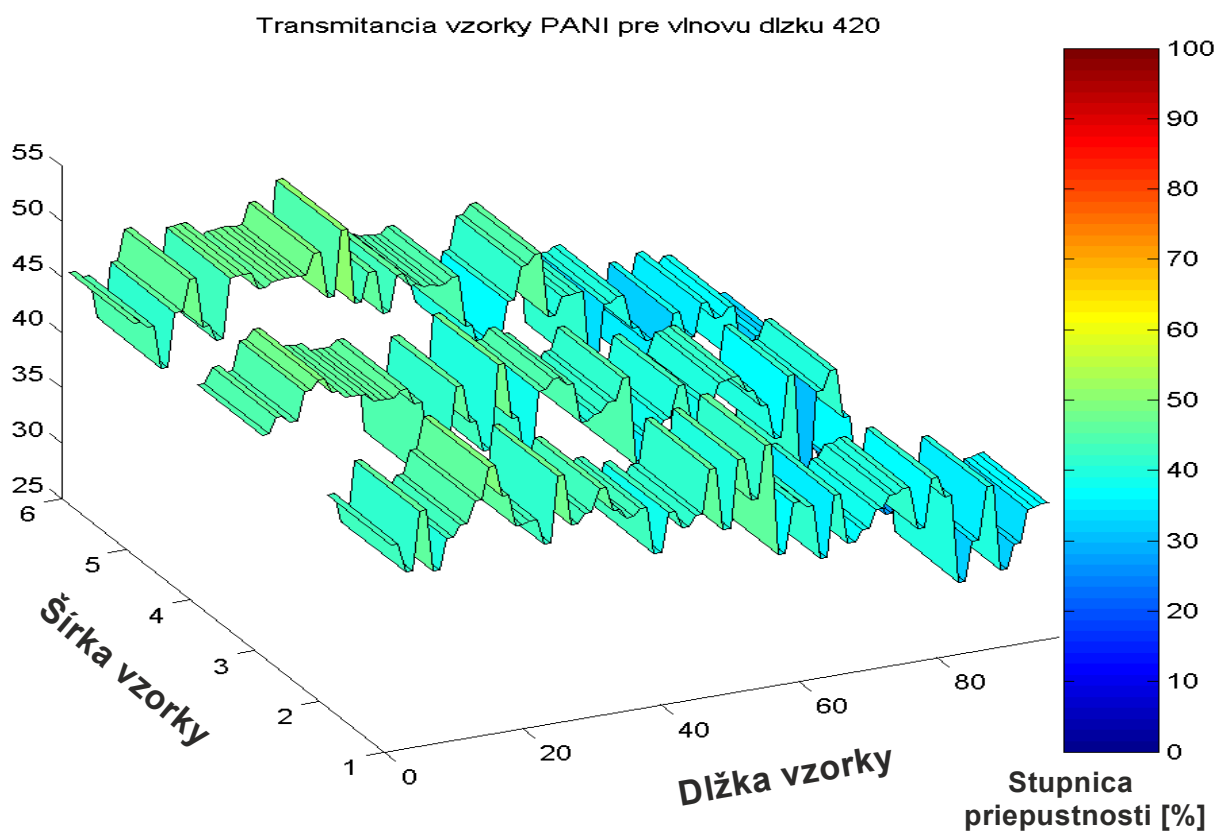
Obrázok 6.21: Grafické znázornenie nameranej priepustnosti na vzorke č.6

Do ďalšieho porovnania bola vybratá vzorka č.7, na ktorej bol nameraný jeden z vyšších odporov Obrázok 6.22. Vzorka vykazovala mierne rozdiely priepustnosti medzi meranými bodmi a tiež nárast bodov s vyššou priepustnosťou. Predpokladaný dôvod tohto javu je predostretý pri predchádzajúcom zhodnotení.

Tieto dve vzorky s nižším a vyšším odporom boli vybraté zámerne z dôvodu porovnania závislosti odporu na hrúbke vrstvy. Predpokladáme zvyšujúcu hrúbku vrstvy so znižujúcou sa percentuálnou priepustnosťou. Za tohto predpokladu má vzorka č.6 väčšiu hrúbku vrstvy s nižším odporom a vzorka č.7 disponuje nižšou hrúbkou a vyšším odporom. Túto hypotézu nám potvrdzuje aj 3D model vzorky č.16 Obrázok 6.23, na ktorom je vidieť zmenu hrúbky z vrchnej časti smerom nadol, s čím je spojený jav popisovaný v 6.1 Meranie odporu PANI vzoriek a dosiahnutia stupňujúcich sa odporov v meraní priečne 1,2 a 3.



Obrázok 6.22: Grafické znázornenie nameranej priepustnosti na vzorke č.7

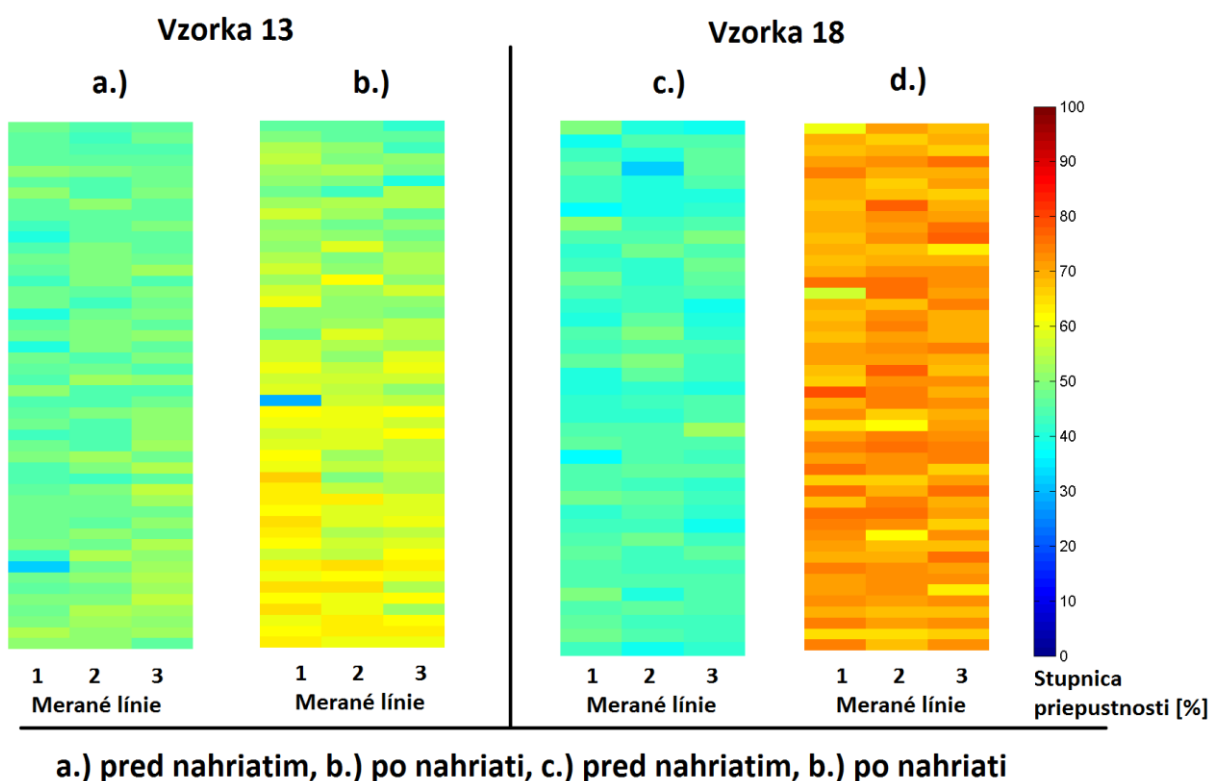


Obrázok 6.23: 3D transmitancia vzorky č.16

6.2.3 Priepustnosť v závislosti na teplote

Pri pôsobení zvýšenej teploty sa očakáva transformácia štruktúry PANI vrstvy, čo môže spôsobiť zmenu priepustnosti a homogenity.

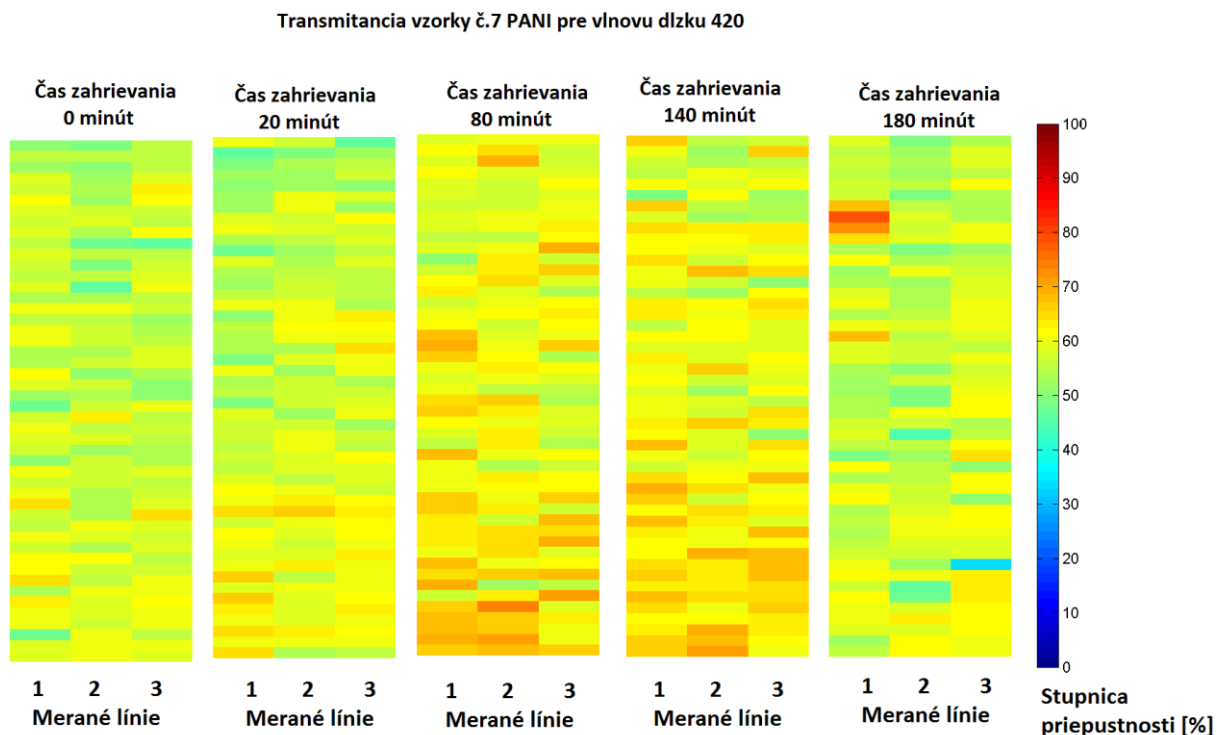
Ako už bolo spomenuté, prvé nahrievanie bolo experimentálne. Vybraných 10 vzoriek sme vystavili 120 °C teplote po dobu 60 minút so vzdialenosťou výhrevného telesa od vzorky 140 mm. Všetky vzorky vystavené takto zvolenej teplote vykazovali nárast priepustnosti. Na obrázku Obrázok 6.24 je vidieť zvýšenie priepustnosti na vzorke č.10 a č.18 vplyvom teploty. Ako je možné vidieť na obrázku Obrázok 6.24, ak bola priepustnosť pred zahriatím vzorky vyššia, malo nahrievanie menší vplyv na zvýšenie priepustnosti. Takáto teplota zanechala následky aj na samotnej vzorke.



Obrázok 6.24: Grafické porovnanie vplyvu teploty

Detailnejšie správanie bolo preskúmané vzorkami zahriatych 50 °C teplotou s použitou vzdialenosťou výhrevnej žiarovky od vzorky 370 mm a merania prebiehali každých 20 minút. Následne bola sledovaná zmena priepustnosti závislá na dobe nahrievania.

Po predchádzajúcich výsledkoch sme predpokladali postupne zvyšujúcu priepustnosť spojenú s dĺžkou nahrievania vrstvy. Obrázok Obrázok 6.25 sumarizuje vybrané časy zahrievania na vzorke č.7. Pre účely zistenia hrúbky boli spracované dáta pre vlnovú dĺžku 420 nm. Aj nahrievaní sa však priepustnosť menila v celom meranom rozsahu vlnových dĺžok. Zachytenú zmenu môžeme nájsť v prílohe Príloha A; kde vidíme pokles vrcholu vlnových dĺžok 450 – 550 nm a vyrovnanie krivky priepustnosti.



Obrázok 6.25: Grafické znázornenie nameranej priepustnosti na vzorke č.7v závislosti na teplote

6.3 Meranie odrazivosti

Meranie malo za úlohu overiť doposiaľ zistené predpoklady zmeny výkonu pri rôznom uhle dopadu a následne odrazu laserového lúča na PANI vrstvu. Meracie pracovisko bolo plne zautomatizované pre fyzicky menej náročnejšie použitie, presnejšie merania a predpokladalo sa skrátenie času potrebného na meranie.

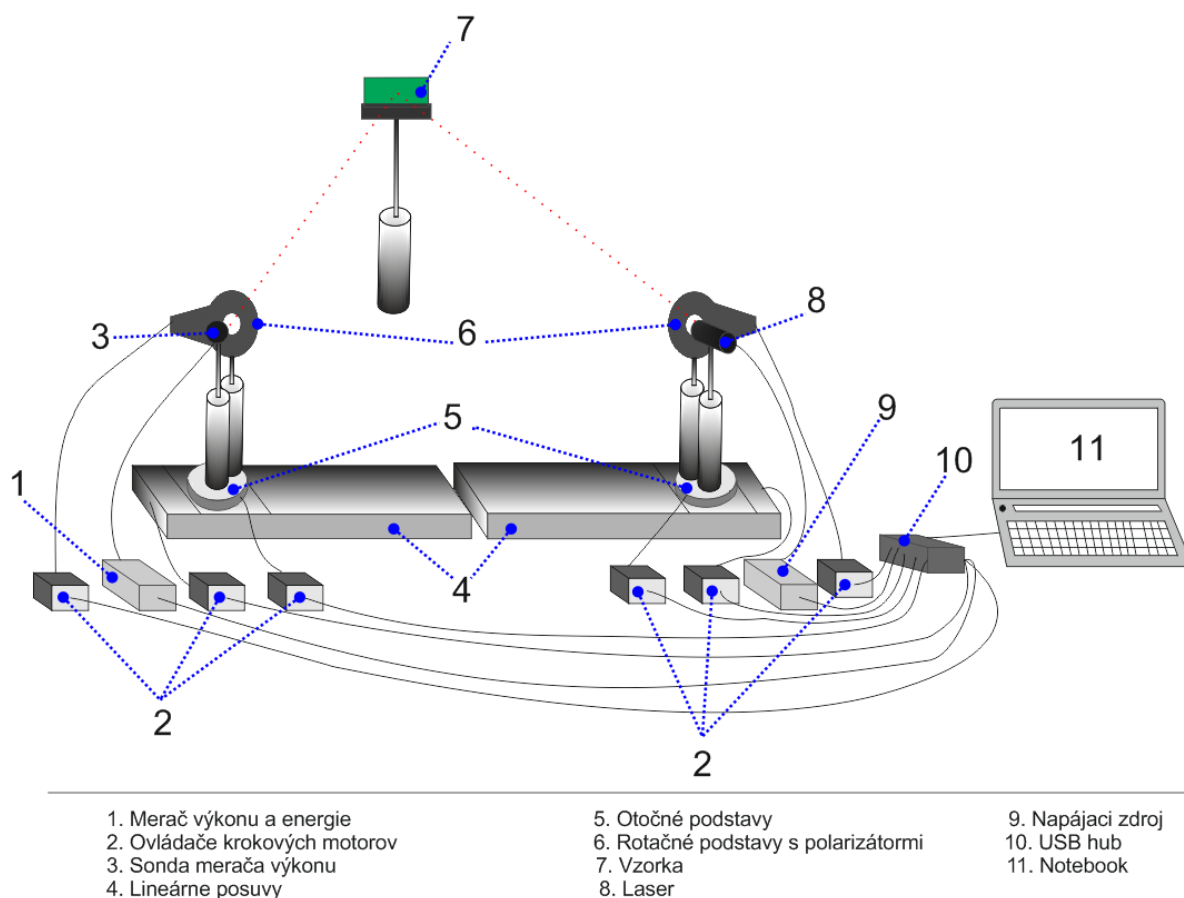
Komponenty meracej zostavy:

- merač výkonu a energie PM100USB + sonda S120C 400-1100nm
- laser s vlnovou dĺžkou 650nm
- 2x lineárne posuvy NRT150/M
- 2x otočné podstavy CR1/M-Z6
- 2x rotačná podstava PRM1-Z8
- 4x ovládač krokového motora TDC001
- 2x ovládač krokového motora TST001
- dva lineárne polarizátory LPVIS100-MP
- držiak vzorky FP02
- napájacie zdroje
- usb hub
- osobný počítač s nainštalovaným programom LabVIEW

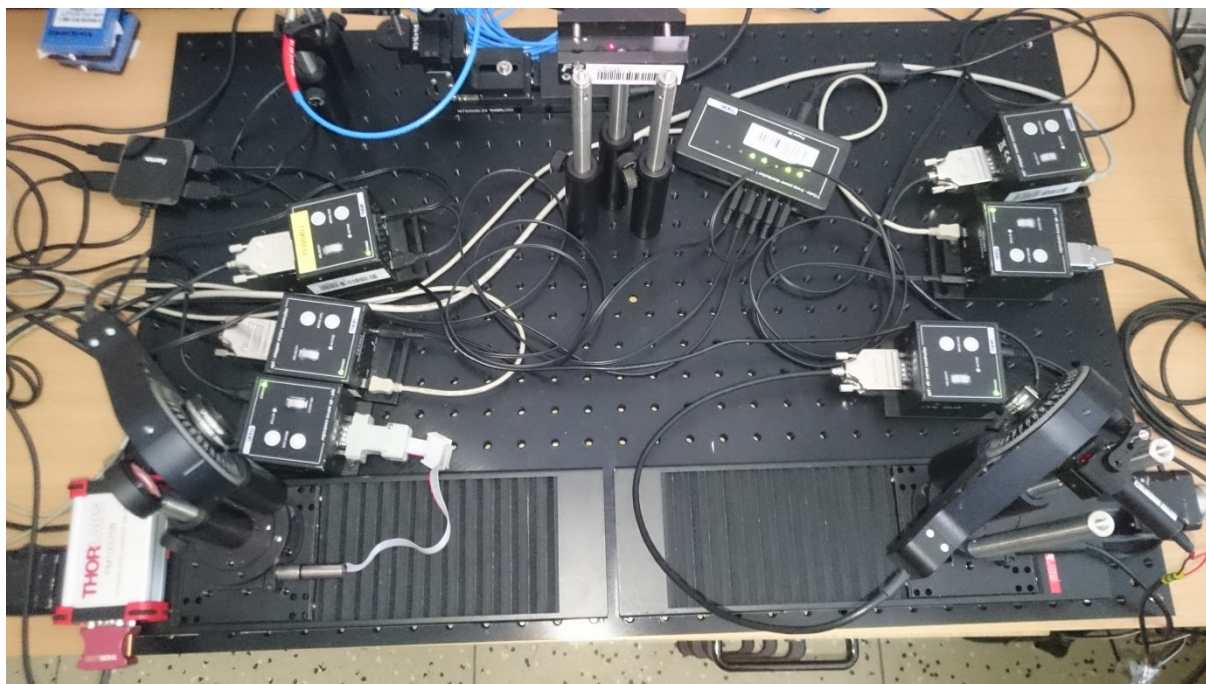
Obrázok 6.27 znázorňuje zostrojené automatizované meracie pracovisko podľa schémy na obrázku 6.26.

Príprava meracieho zariadenia pozostávala z uchytenia lasera na horizontálnu alebo vertikálnu polarizačnú rovinu. Pre jednoduchšie pozorovanie bol zvolený laser s vlnovou dĺžkou 650 nm. Následne bol pred laser na rotačnú podstavu uchytený lineárny polarizátor. Princíp merania spočíval v nastavení polarizátora na strane lasera na maximálny výkon. Otočné podstavy sa natočili oproti seba, podstava s laserom na 270° uhol, podstava s detektorom na 90° uhol. Vzdialenosť lasera od detektora bola nameraná na 500 mm. Polarizátorom bolo otáčané s krokom 2° o celých 360° , čím bol premeraný celý rozsah. Zaznamenaný najvyšší výkon bol po ukončení premerania nastavený na rotačnej podstave. V ďalšom kroku mohol byť umiestnený polarizátor na rotačnú podstavu pred detektor. Otočné podstavy sa natočili na vypočítaný uhol podľa funkcie arctang, čím sa dosiahol dopad lúča na vzorku a odraz priamo na detektor. Polarizátorom pred detektor bolo otáčané s krokom 5° v celom rozsahu rotačnej podstavy a bol získavaný najväčší výkon odrazu v danom uhle dopadu. Tento výkon bol pomocou merača výkonu PM100USB pripojeného na počítač spracovaný v programe. Zmena uhlu dopadu bola vykonávaná pohybom lineárnych posuvov s krokom 10 mm na každej strane, čoho dôsledkom bola zmena uhlu opätovne vypočítaná podľa funkcie arctang na otočných podstavách.

Vzorka bola ukotvená do držiaka nanosenou vrstvou smerom k meracej zostave tak, aby vyžiarený lúč z lasera priamo dopadal na vrstvu. Držiak so vzorkou bol umiestnený vo vzdialenosti 240 mm od stredu lineárnych posuvov.

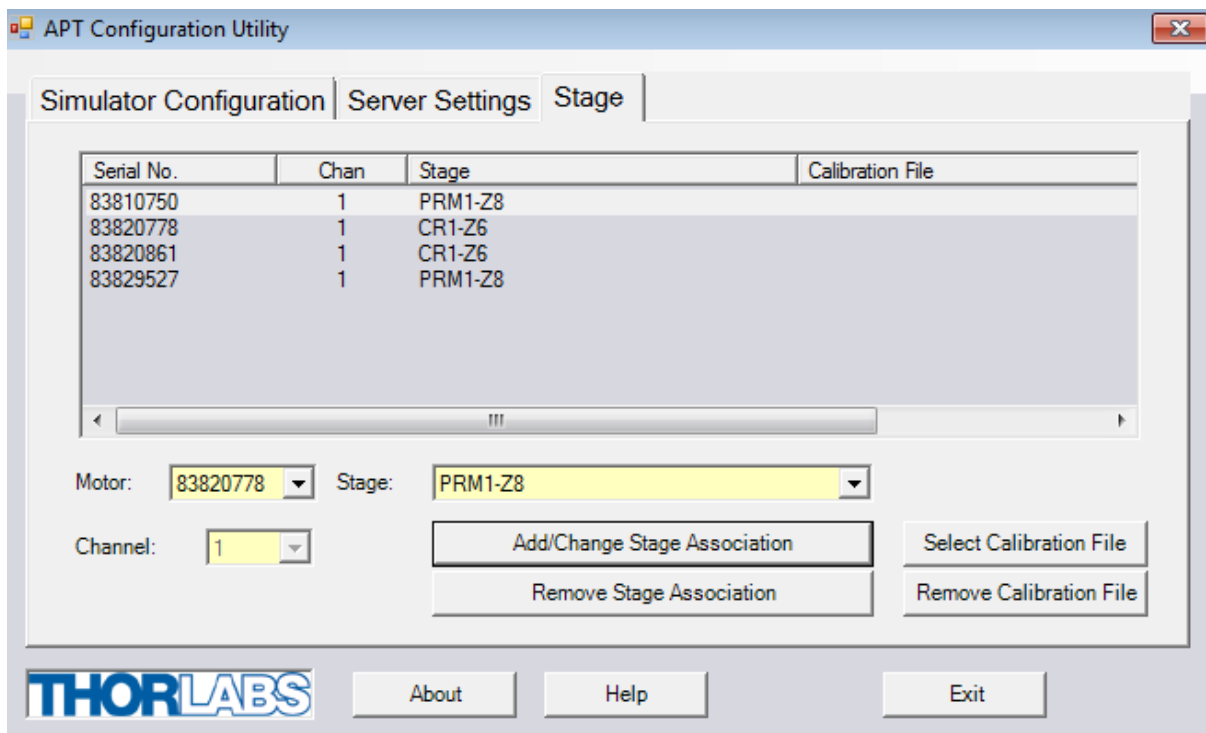


Obrázok 6.26: Schéma meracieho pracoviska na meranie odrazivosti



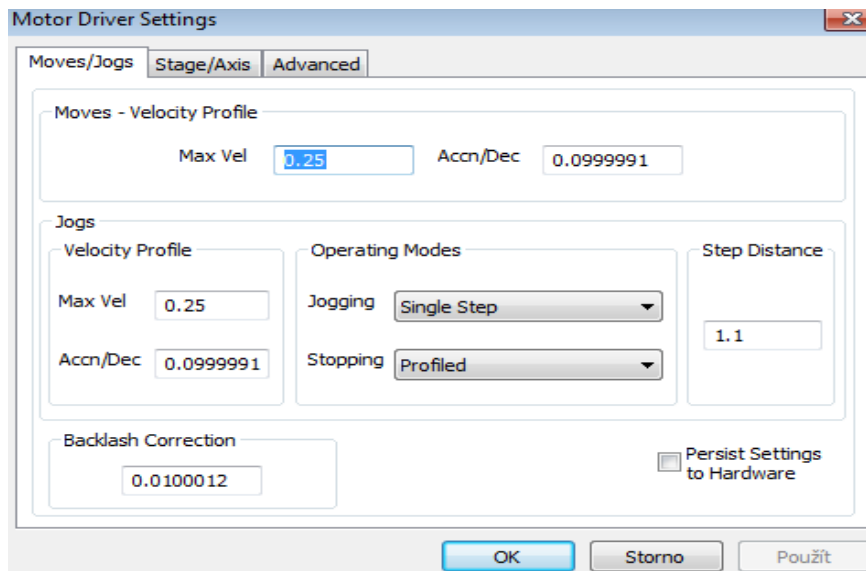
Obrázok 6.27: Fotografia meracieho pracoviska na meranie odrazivosti

Podobne ako pri meraní priepustnosti je potrebné k ovládačom krokových motorov priradiť podstavy v programe APT Configuration Utility Obrázok 6.28. Po správnom zvolení a pridaní do okna je potrebné program ukončiť.

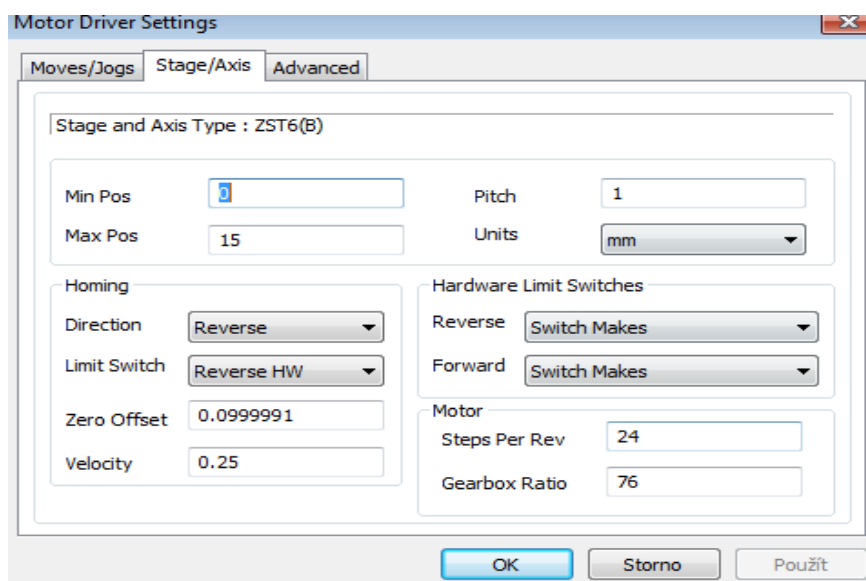


Obrázok 6.28: Nastavenie ovládačov krokových motorov na meranie odrazivosti

Lineárne posuvy NRT150/M nie sú ovládané originálnymi ovládačmi krokových motorov, a preto neboli v programe APT Configuration Utility priradené. Po spustení vytvoreného programu v LabVIEW sa načítajú všetky podstavy. Posuvy NRT150/M je potrebné manuálne nastaviť v karte settings podľa obrázkov Obrázok 6.29, Obrázok 6.30.



Obrázok 6.29: Nastavenie lineárneho posuvu prvá karta



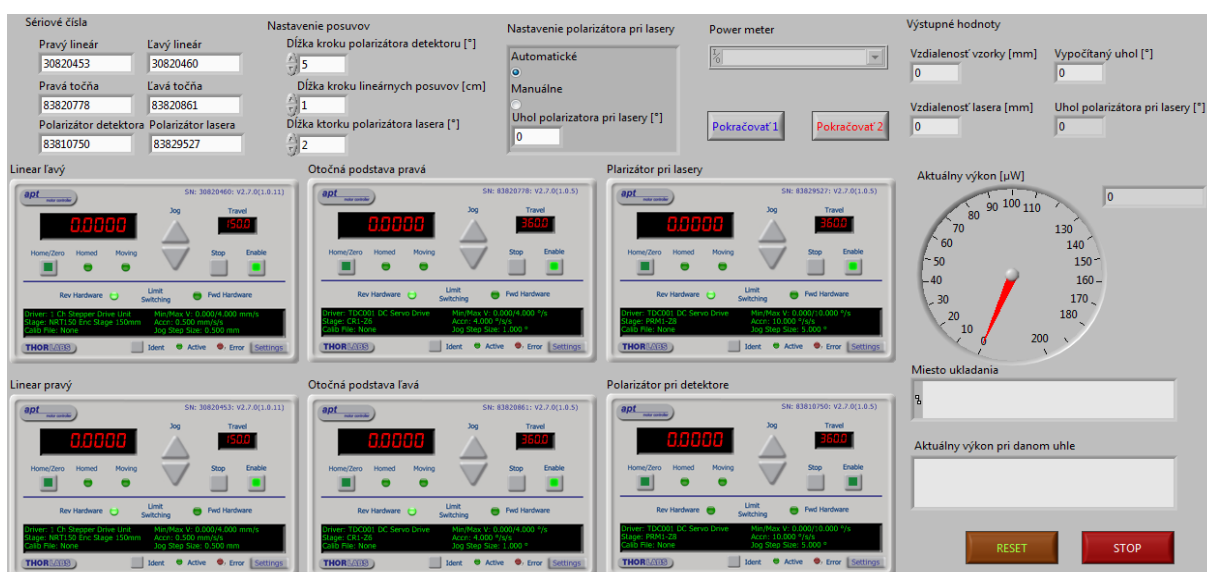
Obrázok 6.30: Nastavenie lineárneho posuvu druhá karta

Pred stlačením tlačidla pokračovať 1 Obrázok 6.31 je nutné nastaviť dĺžky jednotlivých komponentov, zvoliť nastavenie polarizátora pri laseri a vybrať príslušný power meter. V prípade automatického nastavenia sa laser a detektor nastaví oproti seba a polarizátor na strane lasera je krokovaný zvoleným uhlom. Pri manuálnom režime sa nastaví zadaný uhol a predchádzajúci krok je vynechaný. Celým procesom merania nás program informuje pomocou správ. Do zostavy ďalej nie je potrebné fyzicky zasahovať až do výmeny ďalšej vzorky.

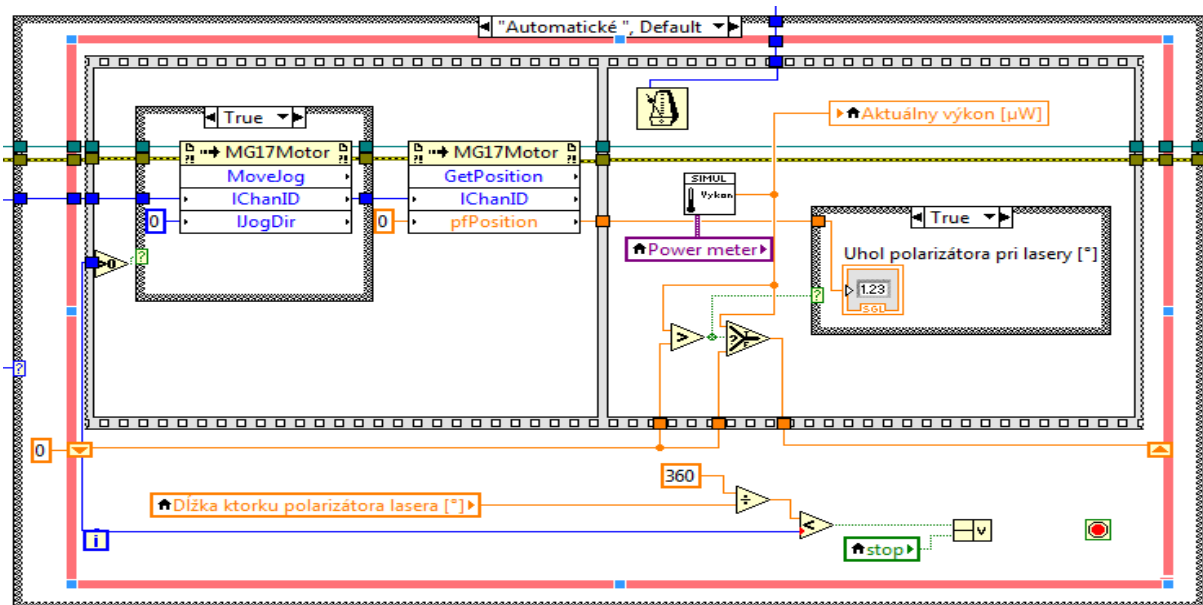
6.3.1 Popis programu

Predný panel pozostáva zo šiestich ActiveX kontajnerov s vloženým objektom MG17Motor, šiestich kontrolérov na sériové čísla, troch kontrolérov pre nastavenie dĺžky kroku, prepínača možností nastavenia polarizátora pri laseri, prvkov výberu pre power meter, dvoch tlačidiel na uvedenie zostavy do ďalšieho kroku, informatívnych panelov na výstupné hodnoty zostavy a výkonu, tlačidla reset a stop Obrázok 6.31.

Automatické nastavenie polarizátora na strane lasera na maximálny výkon je definovaný vo while štruktúre, ktorej predchádza natočenie otočných podstav oproti seba Obrázok 6.32. Polarizátorom na strane lasera je otáčané s vopred nastaveným krokom, pri ktorom sa zaznamenáva aktuálny výkon. Následne sa ukladá uhol s nameraným najvyšším výkonom. Štruktúra je ukončená tlačidlom stop alebo po vykonaní posuvov v celom rozsahu.

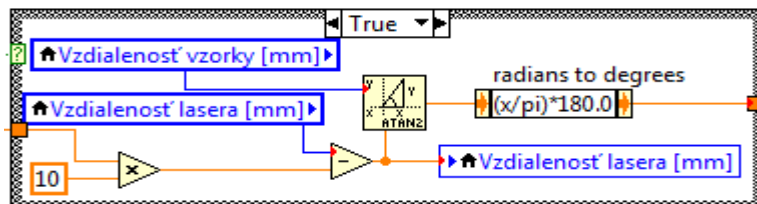


Obrázok 6.31: Predný panel programu na meranie odrazivosti



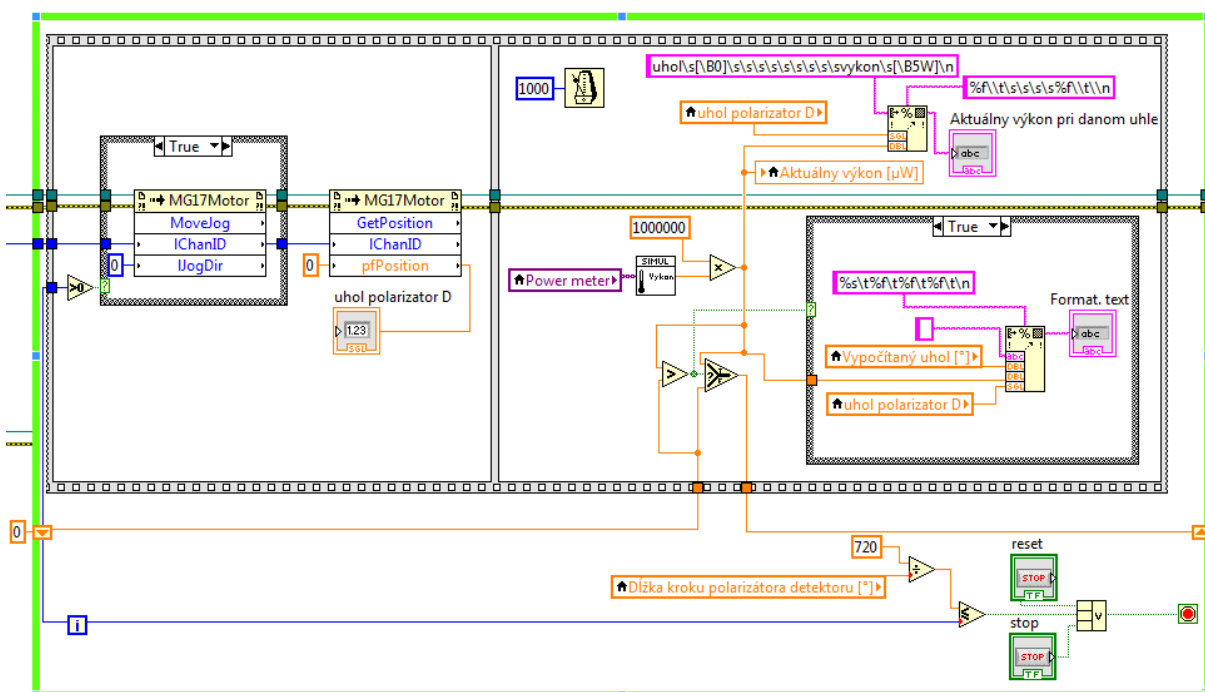
Obrázok 6.32: Blokový diagram automatického režimu

Uhol nastavený na otočných podstavách je vypočítaný pomocou funkcie arctang. Približovaním posuvov nastávala zmena vzdialenosti lasera od stredu, čím sme vždy daný krok odpočítali. Odrátaná vzdialenosť bola z centimetrov prekonvertovaná na milimetre vynásobením konštantou 10. Výstupnou hodnotou z funkcie sú radiány, ktoré boli jednoducho prevedené na uhol Obrázok 6.33.



Obrázok 6.33: Blokový diagram výpočtu uhla

Posledná ukážka blokového diagramu slúži na otáčanie polarizátora pred detektorom Obrázok 6.34. Pri každom posune bol zaznamenávaný výkon prepočítaný na μW . Naformátovaný string bol aktuálne zobrazovaný na prednom paneli a taktiež uložený do premennej Format. text. Táto premenná bola ako vstupná hodnota pri ukladaní. While štruktúra bola ukončená tlačidlami stop a reset alebo premeraním celého rozsahu polarizátora.



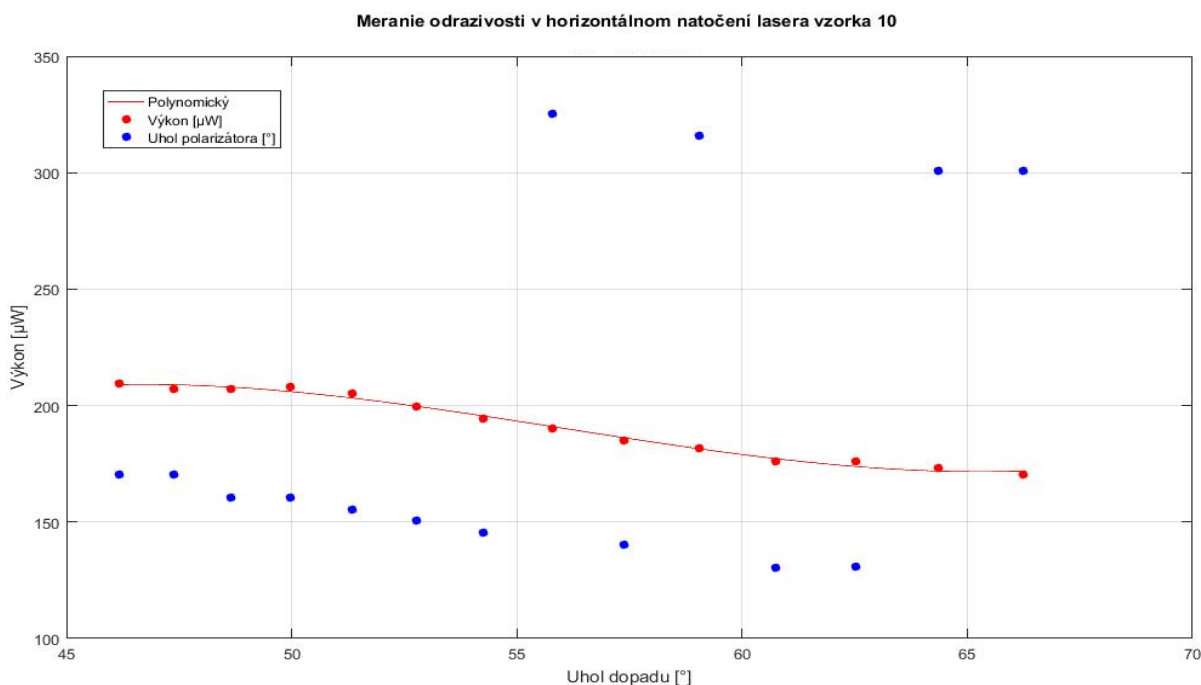
Obrázok 6.34: Blokový diagram získania najvyššieho výkonu

6.3.2 Výsledky

Meranie odrazivosti prebiehalo v dvoch natočeniach lasera na horizontálnu alebo vertikálnu polarizačnú rovinu. Po odladení meracej zostavy bol čas potrebný na premeranie jednej vzorky 45 minút. Pre vysokú časovú náročnosť neboli premeriavané všetky vzorky.

Všetky merané vzorky vykazovali pri horizontálnom natočení lasera pokles výkonu pri zvyšujúcom sa uhle dopadu Obrázok 6.35.

Vybraných 10 vzoriek bolo vystavených 120 °C teplote po dobu 60 minút pri vzdialenosti výhrevného telesa od vzorky 140 mm. V predchádzajúcich meraniach dané vzorky vykazovali najvyššiu zmenu, preto boli zvolené pre sledovanie zmeny výkonu na uhle dopadu. Charakter správania sa výkonu v závislosti na dopadovom uhle sa pri aplikovaní teploty na vzorku nezmenil Obrázok 6.36. Zaznamenaný bol len pokles výkonu z dôvodu vyššej priepustnosti.

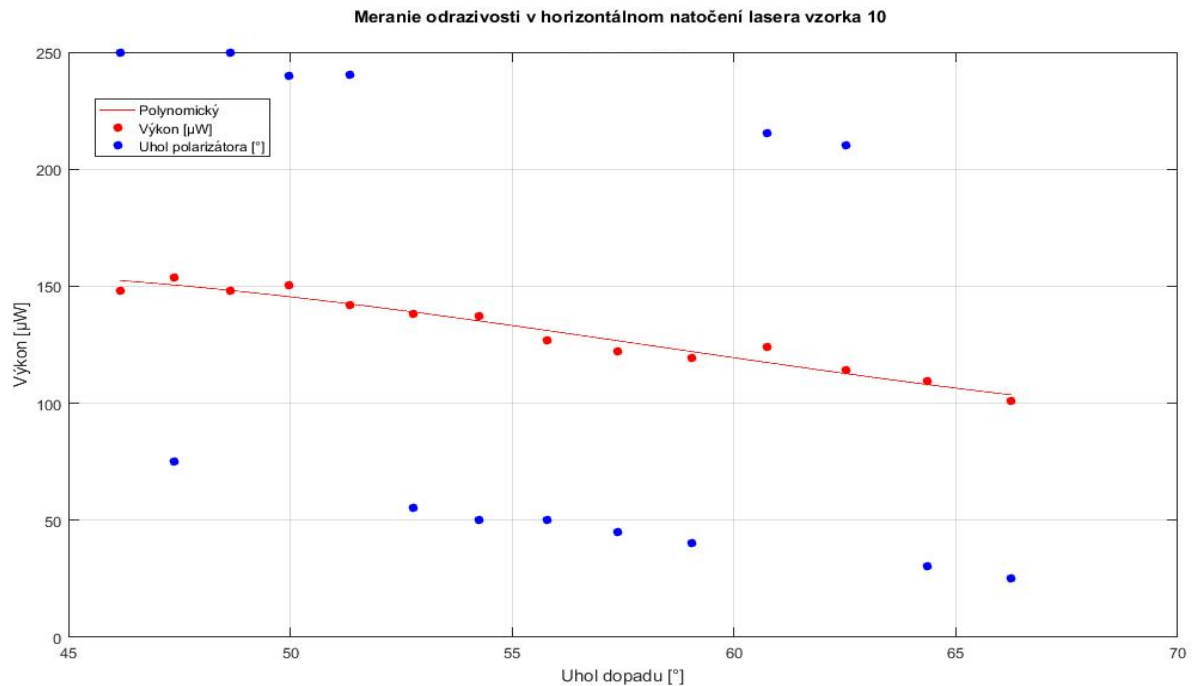


Polynomický:

$$y = 0,044x^3 - 1,065x^2 + 3,830x + 205,4$$

$$R^2 = 0,992$$

Obrázok 6.35: Graf meraného výkonu s horizontálnym natočením lasera



Polynomický:

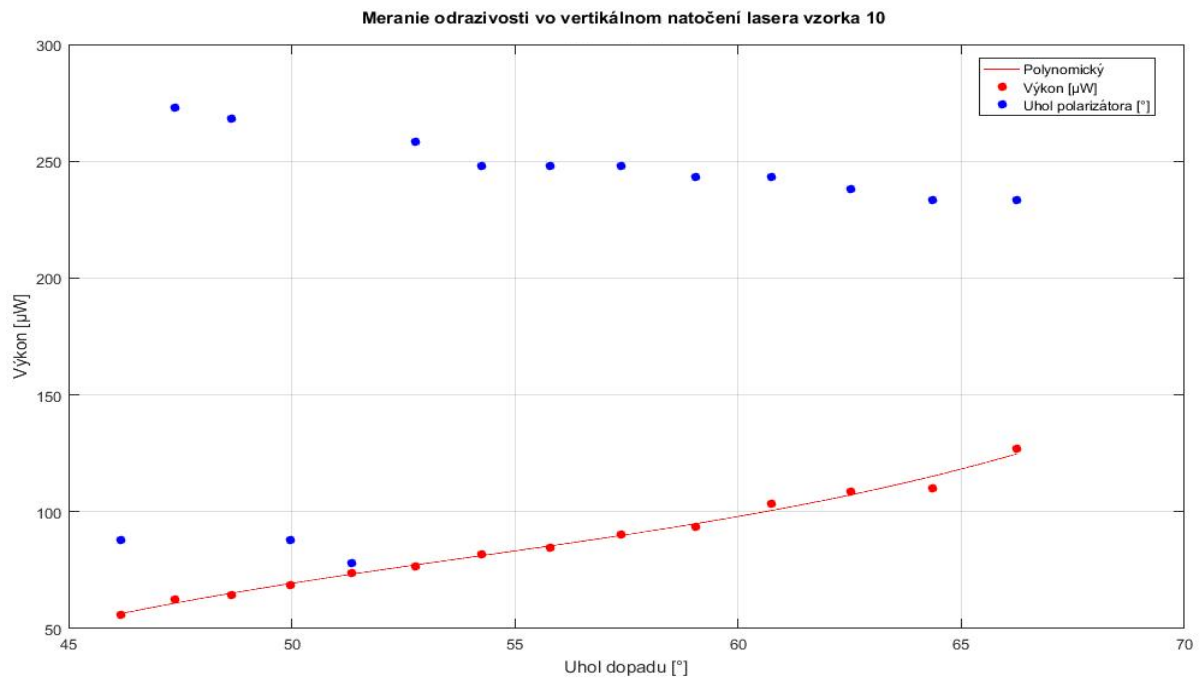
$$y = 0,017x^3 - 0,518x^2 + 0,457x + 151,5$$

$$R^2 = 0,958$$

Obrázok 6.36: Graf meraného výkonu s horizontálnym natočením lasera zahriatej vzorky

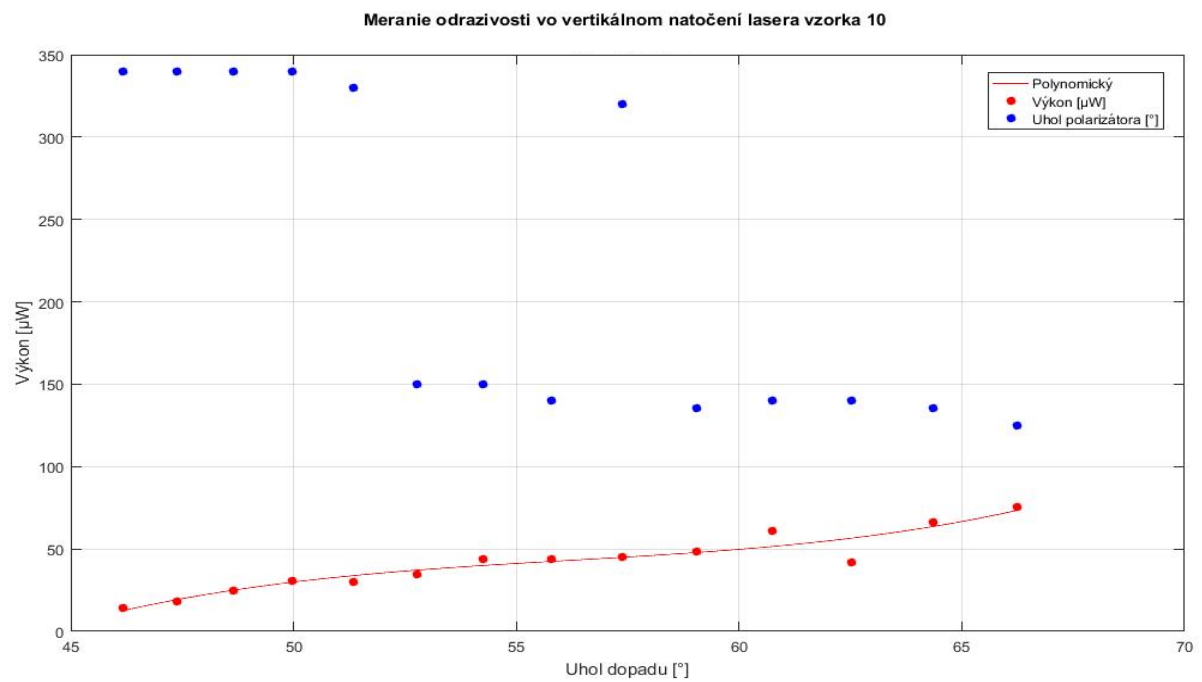
Vertikálne natočenie lasera vykazovalo opačný jav ako horizontálne. Meraný výkon rástol so zvyšujúcim sa uhlom dopadu Obrázok 6.36. Vertikálne natočenie dosahovalo nižšie namerané výkony v celom meranom rozsahu ako horizontálne.

Chovanie výkonu v závislosti na uhle dopadu pri aplikovaní vyššej teploty sa ani pri vertikálnom natočení lasera nezmenilo. Opäť nastal len pokles výkonu v dôsledku vyššej priepustnosti Obrázok 6.38.



Polynomický:
 $y = 0,025x^3 - 0,396x^2 + 5,860x + 50,69$
 $R^2 = 0,990$

Obrázok 6.37: Graf meraného výkonu s vertikálnym natočením lasera

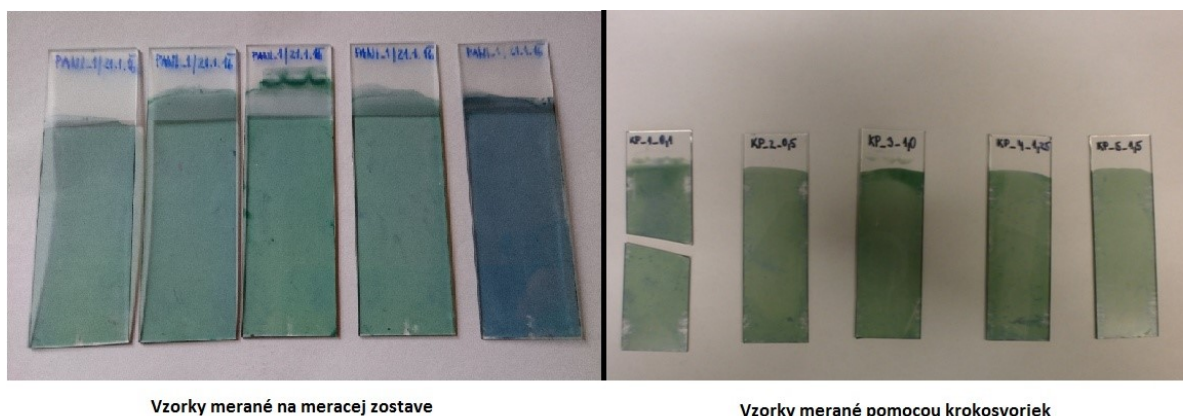


Polynomický:
 $y = 0,047x^3 - 1,018x^2 + 9,940x + 3,471$
 $R^2 = 0,904$

Obrázok 6.38: Graf meraného výkonu s vertikálnym natočením lasera zahriatej vzorky

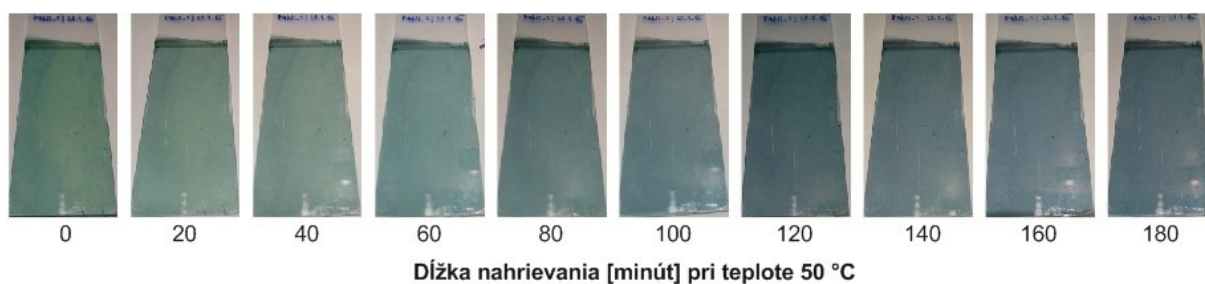
6.4 Vizuálna zmena

Aby boli dosiahnuté čo najlepšie a najpresnejšie výsledky pri meraniach 6.1 Meranie odporu PANI vzoriek, zostrojili sme meracie zariadenie, ktoré zredukovalo nedostatky. Prvé merania degradovali nanosenú vrstvu. Vylepšením úchytu sme dosiahli lepšie výsledky bez zotierania vrstvy. Rozdiel medzi vzorkami je vidieť na obrázku Obrázok 6.39. Ľavá časť obsahuje vybraných 5 vzoriek meraných na meracej zostave bez viditeľného porušenia vrstvy. Vpravo sú umiestnené vzorky merané krokosvorkami, na ktorých je badateľné vysoké narušenie potiahnutého filmu na miestach merania.



Obrázok 6.39: Fotografia vzoriek v závislosti na poškodení vrstvy meraním odporu

Zmenou teploty pôsobiacej na PANI vrstvu dochádzalo ku kryštalizácii, a tým k obmene sfarbenia. Priebeh transformácie v priebehu 180 minút pri teplote 50 °C bol zachytený na fotografii Obrázok 6.40. Takáto dokumentácia bola realizovaná iba na jednej vzorke z dôvodu predchádzajúcich opotrebení dostupných vzoriek, u ktorých sme zmenu sfarbenia zaznamenali avšak až v priebehu meraní. Zelené sfarbenie sa dĺžkou nahrievania menilo do fialova. Pri čase zohrievania 140 minút bolo pozorované na určitých meraniach zníženie odporu v meraní 6.1 Meranie odporu PANI vzoriek, čo môže byť spojené s vyšším sfarbením pri 120 minútach nahrievania a následné zníženie pri 140 minútach.



Obrázok 6.40: Fotografia vzoriek v priebehu nahrievania (vzorka č. 6, teplota 50°C)

Z fotografií boli za pomoci vektorového grafického editora Corel zistené kódy jednotlivých farieb v RGB module. Zisťovanie prebiehalo v deviatich bodoch rovnomerne rozvrhnutých po celej vzorke, z ktorých bol vypočítaný vážený aritmetický priemer.

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} \quad (6.1)$$

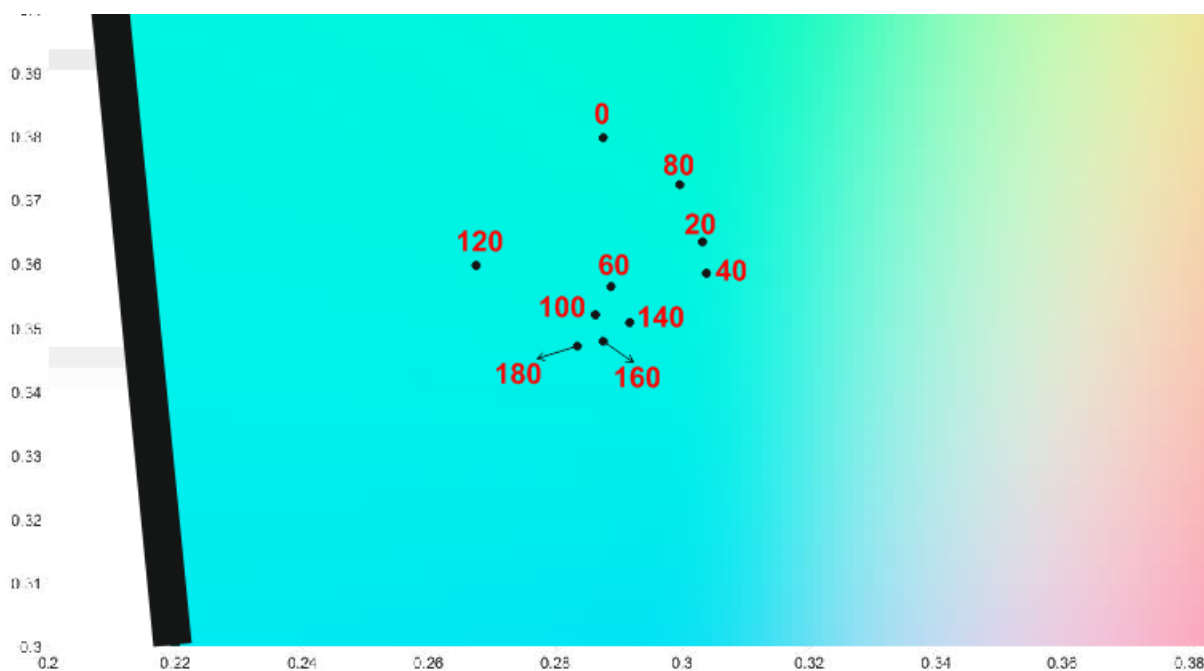
Vypočítané priemery boli dosadené do vzorca na zistenie x a y hodnôt CIE 1931 farebného priestoru chromatického diagramu.

$$x = \left(\frac{X}{X+Y+Z} \right) \quad (6.2)$$

$$y = \left(\frac{Y}{X+Y+Z} \right) \quad (6.3)$$

Kde X je kód červenej, Y kód zelenej a Z kód modrej farby.

Body x a y boli vynesené do farebného priestoru. Výrez z priestoru bol zväčšený pre lepšiu ukážku Obrázok 6.41. Červené hodnoty symbolizujú počet minút nahrievania.



Obrázok 6.41: Farebný priestor zmeny farby podľa dĺžky nahrievania (vzorka č.6, teplota 50°C)

Záver

Diplomová práca bola zameraná na vplyv teploty a času na optické vlastnosti polyanilínovej vrstvy. Na meranie vlastností boli zostrojené meracie pracoviská. Teoretická časť prechádza od luminoforov cez vodivé polyméry a ich vlastnosti až k používaným zdrojom optického žiarenia a vývojového nástroja, ktorý riadil automatizované časti meracích zostáv. Vybraná látka polyanilín je v dnešnej dobe jeden z najskúmanejších vodivých polymérov vďaka jeho vlastnostiam.

Podrobný výrobný proces, ako aj jeho aplikácia na laboratórne sklička je obsiahnutá na začiatku kapitoly 6. Podkapitoly sú roztriedené podľa priebehu meraní, v závere je zhodnotená vizuálna stránka vrstiev.

Meranie odporu v prvom štádiu nieslo určité komplikácie ako zmena vzdialeností meraných bodov a degradovanie nanesej vrstvy. Odstránenie týchto problémov vyriešila vytvorená meracia zostava. Prvé merania prebiehali bez zvýšenia teploty a bola skúmaná zmena odporu v čase. V priebehu času bol sledovaný nárast odporu na všetkých meraných vzorkách. Najnižších odporov bolo dosiahnutých v spodných častiach vzorky. Tento jav bol sledovaný na všetkých vzorkách a bola zistená závislosť s nameranou hrúbkou v meraní priepustnosti. Aplikácia teploty nám priniesla nové poznania z hľadiska správania sa odporu pri zvýšenej teplote. Pri prvom meraní bola aplikovaná jednorázovo po dobu 60 minút teplota až 120 °C, pri ktorej bol zaznamenaný nárast odporu mimo rozsah multimetra. Následne bola zvolená nižšia teplota 50 °C s priebežnými meraniami po 20 minútach, kde zaznamenaný nárast odporu v závislosti na dobe aplikácie bol takmer lineárny s miernymi odchýlkami.

Homogenita je veľmi dôležitá pri študovaní ostatných vlastností PANI vrstvy. Hrúbka vrstvy bola percentuálne vyjadrená v závislosti na priepustnosti svetla cez meranú vzorku. V meraní priepustnosti bol vytvorený vo vývojovom prostredí LabVIEW program na ovládanie automatizovaných podstav Thorlabs pre rýchlejšie, presnejšie a menej fyzicky náročné merania. V programe je možné while štruktúry použiť opakovane, a tak docieľiť nekonečné množstvo meraných línií. LabVIEW je pripravený na pripojenie spektrometra. Ak by sa podarilo prepojiť spektrometer a merania transmitancie do programu, nastal by ideálny stav z hľadiska jednoduchosti a presnosti, preto odporúčam zaoberať sa jeho prepojením a zaradiť zber dát priamo do programu. Priebeh meraní je rovnaký ako pri meraní odporu. Pri zmene vlastností v závislosti na čase bol zaznamenaný minimálny nárast priepustnosti. Po aplikovaní teploty sme zaznamenali vyšší nárast priepustnosti.

Merania dokázali závislosť medzi 6.1 Meranie odporu PANI vzoriek a 6.2 Meranie priepustnosti. Čím vyššia priepustnosť sme zaznamenali, tým vyšší bol nameraný odpor.

Pracovisko na meranie odrazivosti bolo plne automatizované podstavami od Thorlabs, ktoré boli ovládané opäť programom vytvoreným vo vývojovom prostredí LabVIEW. Predpoklad zmeny výkonu pri rôznom dopade bol dosiahnutý ako pri nezahriatej vzorke, tak aj vzorke, ktorá bola vystavená danou teplotou po určitú dobu. Aplikáciou teploty sa charakter výkonu nezmenil, klesol len meraný výkon, čo súvisí so zvýšením priepustnosti v meraniach 6.2 Meranie priepustnosti. Merania boli vykonávané ako v horizontálnom, tak vo vertikálnom natočení lasera. Otočením lasera o 90° sme dosiahli opačný efekt výkonu pri zväčšovaní alebo zmenšovaní uhla dopadu.

Zautomatizovaním a vylepšením meracích zostáv je možné rýchlejšie dosiahnuť presnejšie hodnoty bez poškodenia vrstvy. Počet meraní je možné jednoducho upraviť pomocou zadaných parametrov a miernou úpravou diagramu prípadne meracej zostavy. Skonštruované zostavy budú následne slúžiť na meranie ďalších polymérov a nanokompozitov.

Zoznam literatúry

- [1] KUBÍČEK, Zdeněk. Optické vláknové spoje. 1. vyd. Praha: Nakladatelství doprava a spojů, 1981, 260 s.
- [2] Intematix představuje luminofor s CRI 98 [online]. [cit. 2016-03-31]. Dostupné z: <http://www.fotonmag.cz/vyrobci-led/intematix-predstavuje-luminofor-s-cri-98/>
- [3] Nový luminofor RadiantFlex dosahuje vysokého CRI [online]. [cit. 2016-03-31]. Dostupné z: <http://www.fotonmag.cz/vyrobci-led/novy-luminofor-radiantflex-dosahuje-vysokeho-cri/>
- [4] Vědci vynalezli nové polymerové světelné zdroje [online]. [cit. 2016-03-31]. Dostupné z: <http://www.fotonmag.cz/veda/vedci-vynalezli-nove-polymerove-svetelne-zdroje/>
- [5] Monitory [online]. [cit. 2016-0-1]. Dostupné z: <http://www.tonko.eu/ele/content/monitory>
- [6] Polymery „stručně,“ [online]. [cit. 2016-04-1]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/ipl/osobni/svorcik/Polymery.pdf>
- [7] DUCHÁČEK, V. *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. Vyd. Vysoká škola chemiko-technologická v Praze, Praha 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [8] Polymér [online]. [cit. 2016-04-01]. Dostupné z: <http://www.plastice.org/sk/faq/plastice-glossary-of-terms/>
- [9] Vodivé polymery [online]. [cit. 2016-04-02]. Dostupné z: <http://casopis.vesmir.cz/clanek/vodive-polymery>
- [10] Elektrische leitfähige Polymere [online]. [cit. 2016-04-02]. Dostupné z: http://www.seilnacht.com/Lexikon/k_elektr.html
- [11] Polyanilin a polypyrrol – Dva představitelé vodivých polymerů [online]. [cit. 2016-04-02]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/archiv/2001/08-PDF/484-492.pdf>
- [12] ČAMBORA, Štefan. *Měření parametrů odrazivosti luminoforů*. Ostrava, 2013. Bakalářská práce. VŠB – Technická univerzita Ostrava.
- [13] Asymetrický vodič elektriny [online]. [cit. 2016-04-02]. Dostupné z: <http://www.zlepsisitechniku.cz/zajimavosti/asymetricky-vodic-elektriny/>
- [14] Vodivé polymérne filmy [online]. [cit. 2016-03-31]. Dostupné z: http://www.eurochem.cz/polavolt/obecne/zaklady/markusova/elektrochem_met/dodatky/vodive_polymerne_filmy.htm
- [15] SAPURINA, I., RIEBE, A., STEJSKAL, J. In-situ polymerized polyaniline films. Elsevier Ltd. , 2001, 503 – 507 s.
- [16] STEJSKAL, J., SAPURINA, I., TRUVHOVÁ, M. Progress in Polymer Science – Polyaniline nanostructures and role of aniline oligomers in their formation. Elsevier Ltd. ,2010, 62 s.

- [17] Zdroje optického záření a jejich vlastnosti [online]. [cit. 2016-04-13]. Dostupné z: http://optics.fjfi.cvut.cz/files/pdf/ZPOP_06.pdf
- [18] Optoelektronika [online]. [cit. 2016-04-13]. Dostupné z: http://www.outech-havirov.cz/skola/files/knihovna_eltech/ea/optoelektronika.pdf
- [19] Světelné zdroje – halogenové žárovky [online]. [cit. 2016-04-13]. Dostupné z: <http://www.odbornecasopisy.cz/res/pdf/37973.pdf>
- [20] Ocean Optics Educational Spectrometers Getting Started Manual [online]. [cit. 2016-04-15]. Dostupné z: <http://www.ifa.hawaii.edu/~dmh/WEBSITE-ETRO440/OO-RedTideGuide.pdf>
- [21] Odrazivost [online]. [cit. 2016-04-15]. Dostupné z: <http://tp.zcu.cz/cz/laboratore/opticke-vlastnosti/opticke-vlastnosti/odrazivost>
- [22] Základy elektrotechniky [online]. [cit. 2016-04-18]. Dostupné z: <http://www.mbest.cz/wp-content/uploads/2013/10/T2.3-Elektrick%C3%BD-odpor.pdf>
- [23] Thorlabs [online]. [cit. 2016-04-24]. Dostupné z: http://www.thorlabs.com/images/Catalog/imaging/0_Introduction.pdf
- [24] Rozsvi'te světla [online]. [cit. 2016-04-24]. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/rozsvitte-svetla.html>
- [25] LabVIEW – přes 20 let inovací [online]. [cit. 2016-04-19]. Dostupné z: http://download.ni.com/pub/branches/ee/article_archive/cz/2007/cz_2007_article_lv_over_20_years_of_innovation.pdf
- [26] Základní popis prostředí LabVIEW [online]. [cit. 2016-04-19]. Dostupné z: http://b324.com/em/zadani/labview-ovladani-zakl_mp.pdf

Zoznam príloh

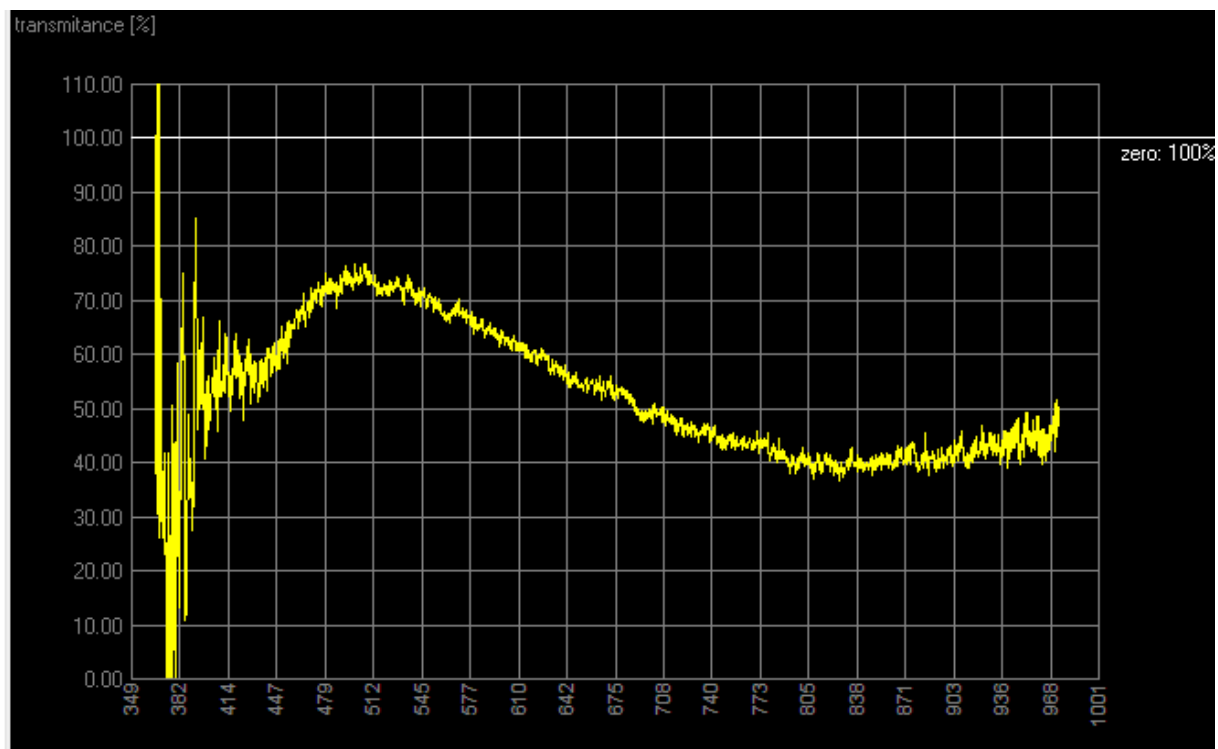
Príloha A:	Spektrálna charakteristika.....	lxiv
------------	---------------------------------	------

Príloha na CD/DVD.

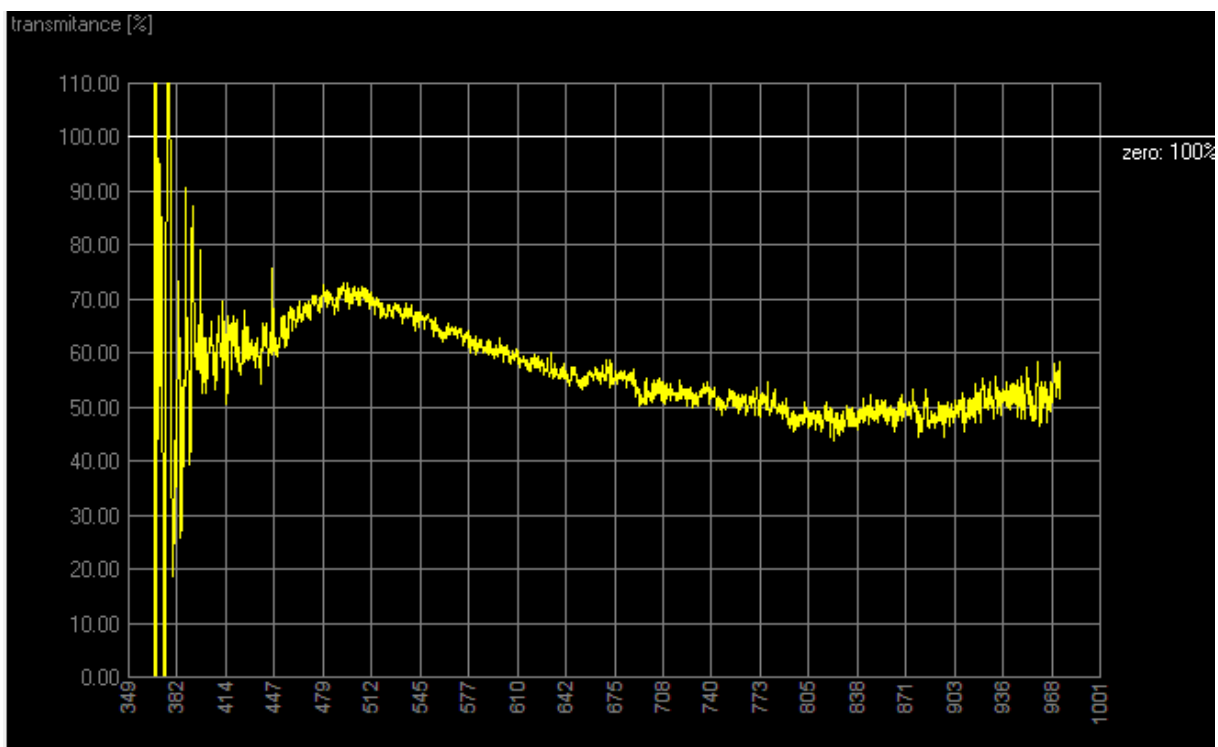
Adresárová štruktúra priloženého CD/DVD:

1. Text diplomovej práce vo formáte PDF, súbor:
Diplomová práca.pdf
2. Výsledky merania odporu s grafmi, zložky:
Meranie odporu\Meranie odporu starnutie v čase.xls
Meranie odporu\Meranie odporu starých vzoriek.xls
Meranie odporu\Meranie odporu zahrievanie.xls
Meranie odporu\Grafy
3. Vizuálna stránka vzoriek počas nahrievania, zložka:
Fotografie vzoriek zahrievanie
4. Výsledky merania odrazivosti, zložky:
Meranie odrazivosti\Horizontálne
Meranie odrazivosti\Vertikálne
5. Výsledky merania priepustnosti, zložky:
Meranie priepustnosti\Starnutie v čase
Meranie priepustnosti\Zahrievanie
6. Program na meranie odrazivosti, zložka:
LabVIEW\Meranie odrazivosti\Meranie odrazivosti.vi
7. Program na meranie priepustnosti, zložka:
LabVIEW\Meranie priepustnosti\Meranie priepustnosti.vi
8. Programy na spracovanie dát, zložky:
Matlab\Výpočet priepustnosti
Matlab\Grafy odporu
Matlab\Grafy odrazivosti

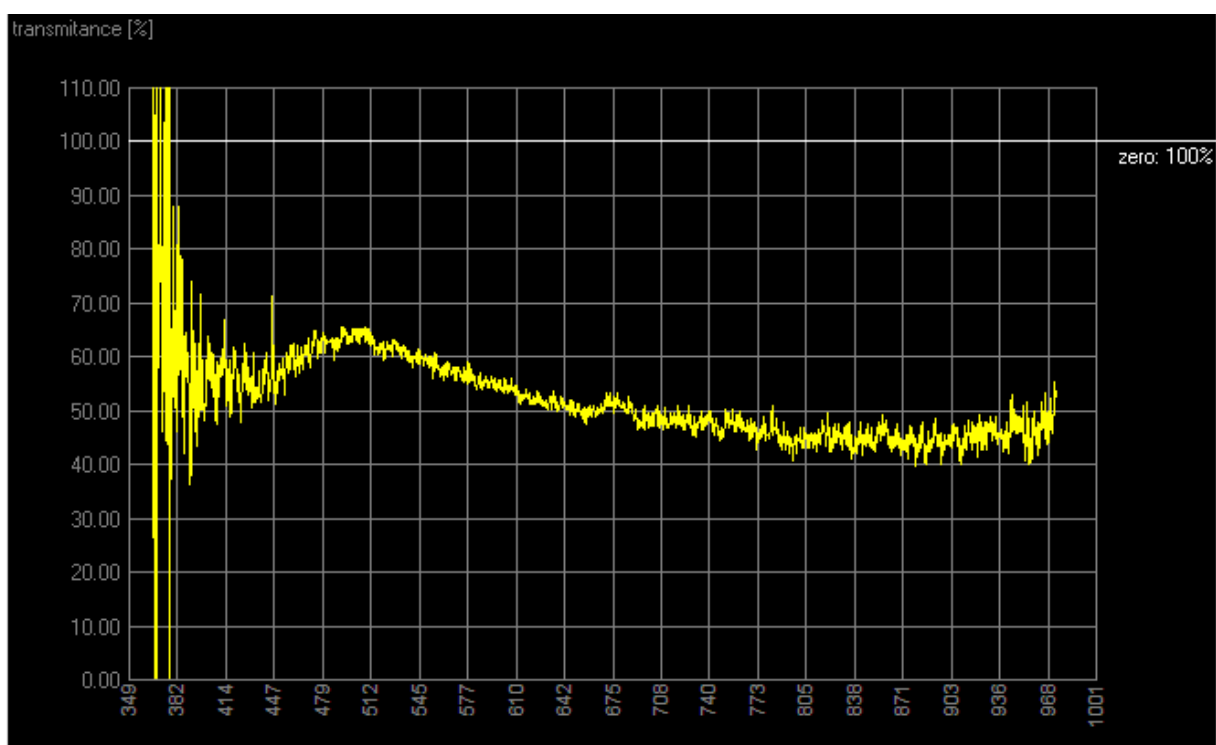
Príloha A: *Spektrálna charakteristika*



Obrázok A.1: *Spektrálna charakteristika nenahriatej vzorky (vzorka č.7)*



Obrázok A.2: *Spektrálna charakteristika zahriatej vzorky (vzorka č.7, teplota 50°C, čas 80 min)*



Obrázok A.3: *Spektrálna charakteristika zahriatej vzorky (vzorka č.7, teplota 50°C, čas 180 min)*